目　　次

第４号　２００４年７月

Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)

Number 4, July 2004

Table of Contents

特　　　集

超流動ヘリウム４デモンストレーション実験

―新液化機披露宴より―

Demonstration of Superfluid Helium-4

松原　明
低温物質科学研究センター
A.Matsubara
Research Center for Low Temperature and Material Sciences, Kyoto University

1.　はじめに

さる 2003 年 11 月 21 日，低温物質科学研究センターの新液化機の公開を行い，記念の公開講座を開いた．ここではその公開講座の報告，特にそこで行われた超流動ヘリウム４のデモンストレーション実験に関しての解説を行う．

公開講座は大学院理学研究科６号館 401 号室に於いて開かれた．講師は, 低温物質科学研究センター・センター長の水崎隆雄教授，国際融合創造センターの前野悦輝教授，低温物質科学研究センターの松原明助教授の３名であった．講演内容は，水崎隆雄氏が「絶対零度を目指して―低温の科学史」のタイトルで，気体の液化に始まる低温における科学研究の歴史について講演を行った．低温研究の歴史は永久気体と呼ばれたヘリウムガスを液化することから始まり，その後の超伝導，超流動の発見など多くの新しい現象の発見へとつながっていった．人類は絶対に到達することのできない絶対零度を目指し多くの努力を行い，とてつもなく低い温度を得るに至っている．そこから得られた知識をもとに新しい技術への応用が現在も続いている．前野教授は「低温科学の魅力―今年度ノーベル物理学賞：超伝導と超流動」というタイトルで，2003 年度ノーベル物理学賞に輝いた，A.A. Abrikosov 氏，V. V. Ginzburg 氏，A. J. Leggett 氏の業績に関連して，超伝導・超流動の解説を行った．松原助教授は，液体ヘリウム４の超流動に関連した実験を行った．このデモンストレーション実験に関しては以下に詳しく述べる．これら大変興味深い講演内容の講演内容に関しては，低温物質科学研究センターの web page に掲載してあるので，興味のある方はご覧いただきたい．

（http://www.ltm.kyoto-u.ac.jp/kouen/newLIQ031121/）

2.　超流動ヘリウム４の デモンストレーション実験

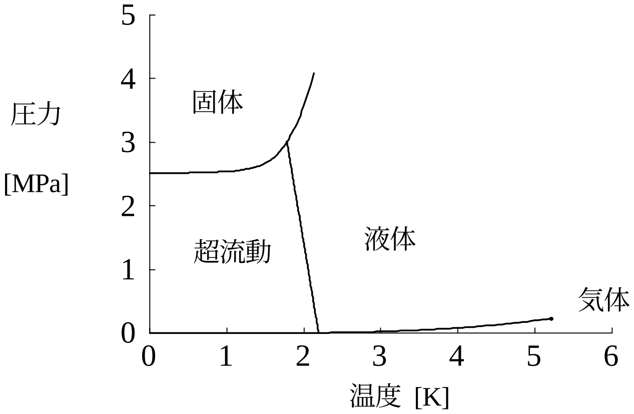


図１　ヘリウム４の相図

図 1 にヘリウム４の相図を示す．ヘリウム４は１気圧のもとでは 4.2 K で液化し，加圧しなければ絶対零度まで液体で存在する．固化させるには 2.5 MPa の圧力を要する．これはヘリウム原子同士の相互作用が弱くかつヘリウム原子の質量が軽いため，量子力学的なゼロ点振動が液化を妨げるからである．さらに，液体ヘリウム４は 2.17 K（転移温度という）以下の温度で超流動状態になる．この液体状態は粘性測定の実験で粘性が観測されなかったことからこう呼ばれるようになった．この状態は粘性がなく熱を運ばない”超流動成分”と, 通常の液体と同じように粘性を持ち熱を運ぶことのできる”常流動成分”の 2 成分の混合状態とする 2 流体モデルで説明される．2 成分の割合は温度とともに変化し，転移温度ではほぼ全て常流動状態にあるのに対し，絶対零度では全て超流動成分になる．この”2 成分の混合状態”のために，様々な興味深い現象が観測される．デモンストレーション実験ではそのうちから直接目で見てわかる現象を実際に実験装置で演示した．

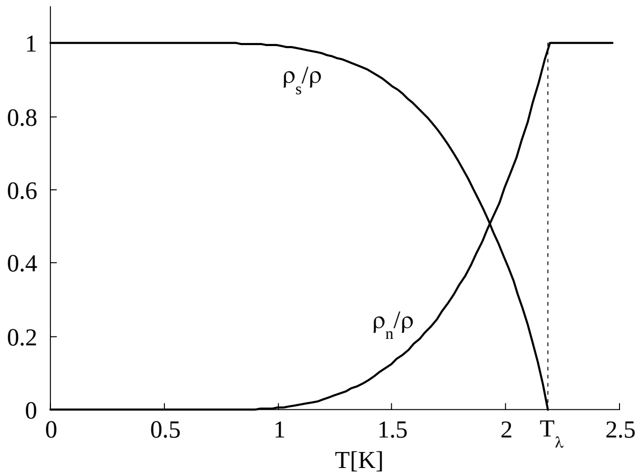


図２　超流動成分と常流動成分の密度比

デモンストレーション実験で演示した現象は，超熱輸送による沸騰のない気化，スーパーリークの実験，噴水効果，フィルムフローの実験である．これらは全て超流動成分に粘性がないことがキーポイントとなっている．

3． 超熱輸送による沸騰のない気化

通常の液体では熱の流れがある場合，高温部分で熱くなった液体が冷たい方へと流れ，対流により熱を運ぶ．（ここでは拡散による熱の伝達が小さい場合を考えている．）対流は，逆向きに流れる液体がお互いをさける効果と粘性のために流れが制限されてしまう．しかし超流動状態の液体ヘリウムでは，超流動成分に粘性がないため，”熱い”常流動成分が熱を運び，”冷たい”超流動成分が抵抗なく逆向きに進むことで，常流動成分のスムーズな流れができ，通常の 10000 倍もの速さで熱を運ぶことができる．デモンストレーション実験では，沸騰の様子からこの現象を間接的に見ることができる．温度を下げるための減圧排気を開始した直後は液体ヘリウムに沸騰が見られるが，超流動になった後は沸騰が収まる．これは通常の沸騰のように液体の中で気化せずに，超熱輸送のため液体の表面でのみ気化が起こるためである．

4．スーパーリークの実験

小さな容器の底に直径数ミリの穴を用意し，その穴に粒径の小さな微粒子（ここでは数百Å程度の大きさを考えている）の粉をつめる．通常の液体は粘性のためにその穴を通過できない．しかし，超流動体は粘性のない超流動成分があるため，

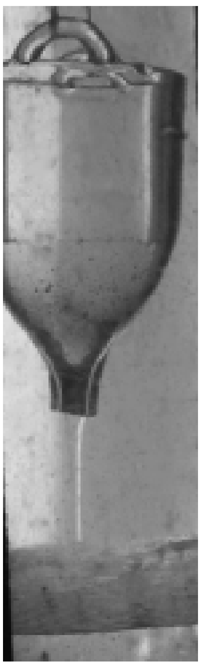


図３
スーパーリーク

そのような狭い隙間でも通過することができる．この超流動体のみ通過できる隙間のことをスーパーリークと呼ぶ．デモンストレーション実験では，ガラスの容器の下に穴を設け，そこにアルミナ（Al_2O_3）の微粒子を詰めたものを用いた．液体ヘリウムが常流動状態の時は粘性のために液はスーパーリークを通過できないが，超流動になると徐々にスーパーリークを通過する様子が見て取れる．

超流動成分の割合は温度の低下とともに増えるので，温度が下がるほどスーパーリークを通過する液体ヘリウムの量が増える．そのため，最初は滴っていたものが，やがては水道の蛇口から水が流れるように液体ヘリウムが流れ落ちるのがわかる．

5．　噴水効果

超流動成分と常流動成分の割合は温度とともに変化する．低温になるほど超流動成分の割合が大きくなる．噴水効果は超流動ヘリウム 4 をスーパーリークで隔てた２つの空間に入れ，一方のみヒーターで加熱して温度を上げ，超流動成分と常流動成分の割合を変えることでおこる．超流動成分と常流動成分の割合が変わると，２つの空間の化学ポテンシャルに差ができる．その差を打ち消すために，温度の高い方の空間内の液体の圧力が上昇する．この圧力が高くなる方の空間の先端を液面から出しておくと，ヒーターに電流を流したときに圧力が上昇して液体ヘリウムが噴水のように吹き出すのが見える．出口の直径やヒーターに入れる電力にもよるが，数十センチの高さまで簡単に吹き上がる．

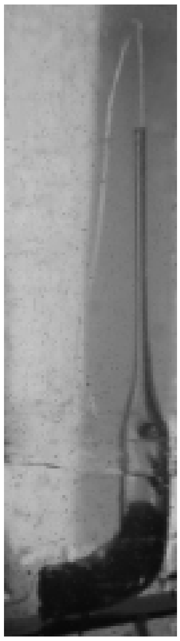


図４
噴水効果

6．　フィルムフロー

バケツ状の容器の下端を液体ヘリウムに浸すと, 非常にゆっくりとではあるが液体ヘリウムが容器の壁をはい上がり，やがて容器の中の液面が周りの液体ヘリウムの液面と同じになるまで液が入り続ける．この現象をフィルムフローという．これは液体ヘリウムが壁から受けるファンデルワールス力によって引き上げられたものであり，数センチ程度の高さのところで重力ポテンシャルと釣り合って300 Å 程度の厚みとなっている．通常の液体では粘性のためにこのように薄い膜が流れることはできないが，超流動状態のヘリウム 4 では十分流れうる．その結果，容器の内部と外部が超流動ヘリウム 4 の液でつながれた形となり，サイフォンの原理によって，液面の高い方から低い方へ液体が流れる．デモンストレーション実験では，下端をすこし尖らせたバケツ状の容器に液体ヘリウムを汲み，数センチの高さまで持ち上げて容器内部から超流動ヘリウム 4 が流れ出てくる様子を観察した．超流動ヘリウム 4 が超流動状態を保ったまま流れる速度には上限があるため，フィルムフローの実験では毎秒数滴の液体ヘリウムのしずくが滴る程度である．これをデモンストレーション実験で見るには，容器の下端の尖り具合や，光の当て具合に多少の試行錯誤が必要である．

7．　デモンストレーション実験の実際

デモンストレーション実験ではガラス製の魔法瓶（デュワーと呼ぶ）を用いて実験を行った． しかし，単に魔法瓶を用いるだけでは室温から入ってくる熱のために液体ヘリウムがすぐに蒸発してしまう．そこで，液体ヘリウムを用いる実験ではデュワーを２重にし，液体ヘリウムの外側に液体窒素を配置している．これにより，液体ヘリウムに入る熱は液体窒素温度（約－196℃）からとなり，蒸発が格段に少なくなる. 現在の最先端の研究では金属のデュワーを用いており，液体窒素を用いなくてもかなり蒸発を抑え

ることができるが，直接液体ヘリウムを見ることはできない． 液体ヘリウムの温度を下げるには，真空ポンプを用いて気液共存の状態で減圧していく．減圧を開始した当初は激しい沸騰が見られるが，2.17 K を下回ると沸騰が収まるのが見られる．用いたポンプは 660 リットル/分の容量のもので, 液体ヘリウムが入っている部分から 1 インチ管でつないで減圧した．通常この程度であれば, 液体ヘリウムの温度を 1.2 K 以下まで下げることが可能である．スーパーリークの実験のための微粒子はアルミナの粉を用いた．リンデ社製の 500Åの微粒子を用いたが，大きさが十分小さければ粉の材質には依存しない．噴水効果の実験も同じアルミナ粉を用い，中に 100Ωの電気抵抗をいれてヒーター代わりとした．白熱電球の光でも暖められて噴水効果を示すが，ヒーターの方が電力を変えることで噴水の高さをいろいろ変えられるので便利である．フィルムフローの実験では，容器の下端の形状がキーポイントとなる．今回はガラスの容器の先端を尖らせたものと，エポキシ系樹脂（スタイキャスト 1266）の容器の先端に 1 mm の銅線をつけて，ヤスリで先端を尖らせたものを用いた．今回は 1 mm の銅線を用いた方が落下する液滴の時間間隔が適度であった．

8． デモンストレーション実験の映像

今回のデモンストレーション実験を撮影した映像を低温物質科学研究センターの web page 上においてある．興味のある方はご覧いただきたい．

http://www.ltm.kyoto-u.ac.jp/kouen/newLIQ031121/superfluid_video

新しく導入されたヘリウム液化・供給システム

Newly Installed Helium Liquefier and Supplying System

大塚晃弘
京都大学低温物質科学研究センター
Akihiro Otsuka
Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

1.　はじめに

2001（平成 13）年度補正予算により，当センター吉田キャンパス極低温寒剤供給施設（予算配当当時は大学院理学研究科極低温研究室）のヘリウム液化機を更新することになった．年度末までの期間が短すぎたため予算は繰り越され, 一般競争の結果, 当センターが設立された平成 14 年度早々に（株）理研社との間に物品購入契約が結ばれ，平成 15 年 3 月に「インテリジェントヘリウム液化・供給システム」が納入された．

前回の更新（平成 5 年度補正予算）で導入された（株）神戸製鋼所（KOBELCO）の HL-150P は現役で活躍していたが, 約 10 万 L/y の実績と更に増加傾向にあると予想された液体ヘリウム需要を賄うため，週 4 日液化運転というフル稼働に近い状態にあった．大口利用者の念願であった，故障による供給停止の確率を下げるために液化機を 2 台並列に持つ（デュアル）という夢を叶えるチャンスが来た訳だが，HL-150P は平成 10 年から翌年にかけて内部精製器の大事故・大修理を経験しており，既にヘリウム液化機市場から撤退した KOBELCO のサポートをいつまで受けられるか不安もあった．そこで，新システム単独で液体ヘリウムの需要増加に充分対応可能な液化・供給能力を安定的に維持できることを重視した．ただし，予算規模や設置場所の制約で，デュアルとなったのは液化・供給部分だけで，ガス回収システム部分は新旧両システムで共用とした．オペレータ 1 名のみで全寒剤需要及び運転・システム保守等に対応できるよう，自動化，省力化，安全性，遠隔モニタ・操作の完成度が高いものを要求した．

2．新システムの主な構成機器

2-1．ヘリウム液化装置本体　（図 1）

スイス国リンデ社の TCF-200（内部精製器付き）．純度 98%の原料ヘリウムガスを使用し，補助寒剤として液体窒素を使用した場合の液化能力は 250 L/h 以上（ただし, 液体ヘリウム容器内圧 0.02 MPa G 以下の時の液面上昇率として）．　純ガス運転では 300 L/h の能力を発揮する．その他特筆すべき性能として，

・弁等の手動操作なしで，運転制御監視システムによる完全自動連続運転ができる
・天井高さ約 3.5 m の設置室内にてコールドボックスを開放点検可能（横型フランジ構造）
・

・コールドボックス内の温度センサは同一箇所に 2 個ずつ設置してある
・ファイバースコープで内部精製器の内部を目視点検できる
などがある．



図 1　TCF-200　液化機本体が収められたコールドボックス



図 2　6000 L 液体ヘリウム容器と汲み出し装置

2-2．液化用ヘリウム圧縮機

（株）前川製作所の 2 段スクリュウ圧縮機（HE-2520LSC）で，常用圧力は 1 MPa G 未満．密閉型冷却水循環設備による水冷式で，ガスクーラー本体と水室カバーの材質はステンレス鋼．最終段出口の吐出ガス油分含有量は 0.1 vol ppm（CH_4 換算）以下．電動機消費電力は約 360 kW/h．

2-3．液体ヘリウム容器　（図 2）

英国 Wessington Cryogenics Limited の CH6000 で貯蔵量は約 6000 L．トランスファ管用ポート 2 箇所のほか，将来ヘリウム汲み出しポンプを追加するための大型ポートも備えている．

2-4．ヘリウムガス乾燥器　（図 3）

新液化機専用の中圧ガス乾燥器一式及び，既設回収圧縮機出口に新たに設置した高圧ガス乾燥器（油水分離器付き）一式．両乾燥器とも小池酸素工業（株）製で全自動 2 筒切替式．



図 3　ヘリウムガス乾燥器，奥：高圧，手前：中圧

2-5．長尺カードル

既設長尺カードル（60 m^3 型 12 本，75 m^3 型 32 本）に追加する形で，新たに 75 m^3 型 48 本を設置した．不純ガス液化運転中に回収用圧縮機が稼働した際，高濃度不純物が希釈されないまま液化機内部精製器へ導入されることを防ぐ目的で，既設回収圧縮機出口のヘリウム純度が設定値以下になるとガスを廃棄できるインターロックを設けた．

2-6．トランスファ管　（図 2）

（株）クライオバック製の内管内径が 7.0 mm，外管外径（小型容器側）が 12.0 mm の門型 2 重管方式のものを，6000 L タンク用の 2 台のテーブルリフタ各々にセットしたほかに，予備を 1 本備えている．小型容器の満液による圧力上昇を検知して供給の自動停止ができる制御装置を持ち，その状態は LAN による遠隔モニタが可能。別契約であるが，同じ仕様の液体ヘリウム供給システムを既設 KOBELCO 用 3000 L タンク側にも二式設けたので, 合計 4 箇所の汲み出し口を確保できることになった．従来の内径 5.0 mm の管に比べ，汲み出しに要する時間が格段に短縮された．

2-7．その他周辺機器

液化用バッファタンク（12 m^3 × 2 基），液体窒素真空断熱配管，窒素蒸発器（120 Nm^3/h），計装空気発生設備（オイルフリー・スクロール式），密閉型冷却水循環設備，など．

以下は別契約であるが，平成 6 年から液取り専用に転用していた 10000 L 液体窒素貯槽（BOC 液化機の時代から約 25 年間使用）を撤去し，KOBELCO 液化機用に使ってきた平成 6 年設置の 10000 L 貯槽を液取り用へ転用し，新たに 12270 L 貯槽を設置して 2 台のヘリウム液化システム専用とした．更に，これまでは完全に手集計であった液体窒素供給に関して，自動計量集計システムを導入した．

3．おわりに

今回の更新にあたり，本部事務局及び理学部等事務部関係者の方々には，多々ご迷惑をおかけしながら, 何から何まで並々ならぬお力添えをいただいた．また, 関連する諸々の工事は, 近隣の馬術部, 農学部，RI センター分館，極低温電子顕微鏡及び，その他多くの当センター利用者のご理解・ご協力なしには遂行不可能であった．この場をお借りして，センター関係者の一人として皆様に心から謝意を表したい．

液化用圧縮機の電源供給線及びインバータ盤から発生する変動磁場が，隣接する極低温電子顕微鏡（理学研究科生物物理学教室藤吉研）へ悪影響を与えることが試運転の過程で判明したが，小池酸素工業（株）を始めとする関係企業の努力により何とか解決することができた．仕様書に明記されていたこととは言え，問題解決に誠実に対応していただき大変感謝している．

ヘリウム液化システムのデュアル化を目指し，既設液化システムを温存したまま新システムを追加した形の更新となった．デュアル化達成に加え，工事期間中の供給停止が最小限に抑えられたというオマケは付いたものの，これまで共同利用実験室に供してきたスペースのうち約 144 m^2 が液化機設備に取られてしまったという大きな犠牲も払っている．今後，一日も早くセンター研究棟が実現することを願うものである．

詳しくは書かなかったが，旧システムに比べ新システムの方が，液体ヘリウム 1 L 製造に要する電気代も液体窒素代も廉価になっている．反面，システムの温度が室温近くまで上がってしまった場合のクールダウン時間は，なりが大きいぶん負けざるを得ない．その点は，タイマによる起動・停止や LAN による遠隔操作が実際的かつ安全に可能であるという「インテリジェント」な機能を生かすことによって，充分に克服できると考えている．

研究ノート

核整列固体ヘリウム３の磁性

Magnetism of Nuclear Ordered Solid ^{3}He

佐々木豊 [1,2]
[1] 京都大学低温物質科学研究センター
[2] 京都大学大学院理学研究科
Y. Sasaki [1,2]
[1] Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University
[2] Graduate School of Science, Kyoto University

１．はじめに

本稿では１ミリケルビン以下のマイクロケルビン領域においてのみ存在する固体ヘリウム３の核磁気秩序相について紹介します．核磁気秩序相という言葉には耳慣れない方も多いかもしれませんが，日常よくお目にかかる物質の磁気秩序状態はその物質を構成する原子の原子核の周りを飛び交う電子の電子スピン交換相互作用が主役となって維持されているのに対して，原子核の核スピンそのものの交換相互作用が主役となって現れる秩序状態です. 電子の磁気モーメントの大きさと比べて 1000 分の 1 と小さな核磁気モーメントが主役となるためには，おのずと 1000 分の 1 以下の低い温度領域まで冷却して他の自由度の活動を凍らせてしまうことが必要となります．このような磁性の研究をするためにはマイクロケルビン領域という途方もない超低温度まで試料を冷却する技術や，その温度にある試料に回復不能な擾乱を与えることなく測定する微小信号測定技術など，現在の人類が手にする極限環境技術の一つの極みといえる技術が必要となってきます.

さて，何ゆえにそのような苦労を重ねてまでこの物理系を研究するのでしょうか．そこに山があるから登るだけではすまされないものがあるのです．本稿ではその理由の解説を試みてみたいと思います.

２．固体ヘリウムとは

図１に示されているのはヘリウム３の相図です．日常お目にかかる物質とは異なり、圧力の低い状態では絶対零度でも固体にならず液体のままであることが見て取れると思います．このような特異性はヘリウム３が閉核構造を持つ希ガス原子で単原子のままで存在し，その軽さゆえに強い量子効果を持つことにより説明されます．この液体相は飽和蒸気圧下では１ミリケルビンで，電子系における超伝導現象と同様な対凝縮機構により，フェルミ粒子であるヘリウム３が２個対になってボーズ凝縮を起し，超流動性を示すことが知られています．この超流動相はＰ波の対凝縮状態であることが 1970 年代に確認され，1996 年のノーベル物理学賞の対象となったこと[1]，またその理論的解明を対象として 2003 年のノーベル物理学賞が授与されたこと[2]は記憶に新しいことと思います.

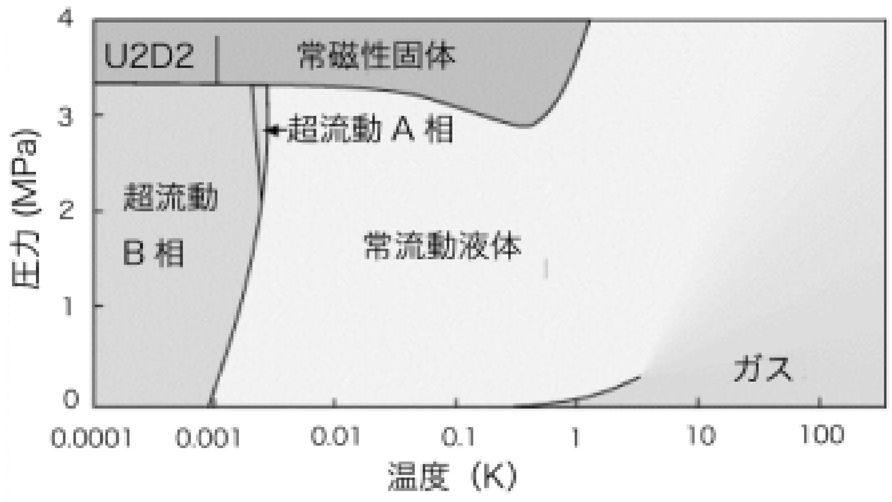


図 1　ヘリウム３の相図

この永遠の液体も圧力を上げていくとついには固化します．固液共存線も図１から見て取れるように温度変化に対して単調ではなく，0.3K で極小値を持つという不思議な格好をしています．これは液体ヘリウム３がフェルミ凝縮することによってエントロピーを失い，凝固点をさらに高圧側に押し上げる効果となって現れているものと理解されています。また固液共存線近傍の固体の結晶構造は bcc となっていますが，さらに高圧にすると hcp 構造となることが知られています．圧力をかけないと固化しない事実から理解されますように，この固体は原子間の引力相互作用によって固化するのではなく，むしろ斥力によって固化しています．満員電車の中で規則正しく立ち並ぶ人々を想像していただければ状況がお分かりいただけますでしょうか．さて，この固体ヘリウム３は温度の高いケルビン領域ではフォノンあるいは空格子などでその内部エネルギーの大半をよく記述できることが知られていますが，ミリケルビン領域まで冷却しますとそれらの自由度は次第に凍り付いていき，最後には核スピンの自由度が支配する世界に移り変わります．日常よくお目にかかる物質系では核スピン間の相互作用というのは，その周りを飛び交う電子スピンとの相互作用を通した間接的な相互作用となりますが、液体すれすれの状態で存在している固体ヘリウムの場合は原子そのものがその位置を入れ替える直接交換相互作用で記述されると理解されています．満員電車の中で場所を入れ替わる場面を想像していただければいいのですが，２粒子が場所を入れ替わる２体の直接交換相互作用に加えて，多数粒子が協調的に輪のように場所を入れ替わる多体交換相互作用が重要な役割を果たしているとされています．近年強相関物質系などでも電子間の多体交換相互作用の可能性について注目されているようですが，これぞ元祖多体交換物質系とでも言えましょう．

３．多体交換相互作用

図２に示されているのは代表的な交換相互作用の模式図で，左から最近接の２体交換，３体交換，プラナー型４体交換相互作用を表しています[3]．各々の経路の上で各粒子が協調的に同方向にずれて場所を入れ替わることにより，位置の交換が成立します．このような粒子の直接交換は，量子性が強く隣り合った粒子間の波動関数の重なりが 30%にも及ぶという特徴を反映していますが，それと同時に粒子間の相関のきわめて強い強相関系ならではの特徴的な現象であるとも言えるでしょう．これ

$$H_{spin} = -\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{3} J_n \sum_{(i,j)} S_i \cdot S_j - \frac{1}{4} K_p \sum_{(i,j,k,l)} \left[(S_i \cdot S_j)(S_k \cdot S_l) + (S_i \cdot S_l)(S_k \cdot S_j) + (S_i \cdot S_k)(S_j \cdot S_l) \right]$$

$$J_1 = J_{nn} - 6J_t + 3K_p \qquad J_2 = -4J_t + K_p \qquad J_3 = K_p/2$$

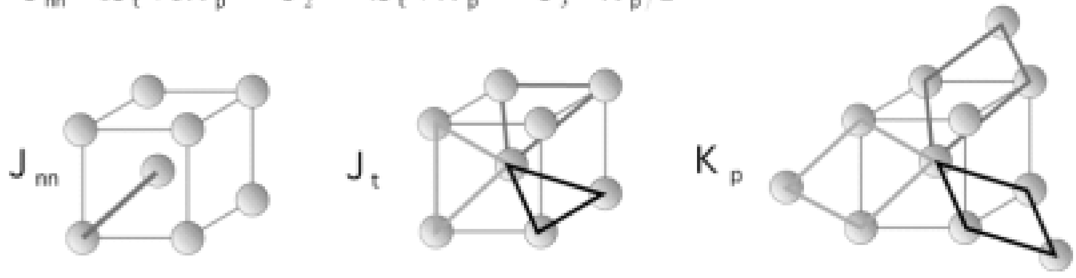


図 2　多体交換の概念図

らの交換相互作用の大きさは１粒子あたり１mK のオーダーで，２体４体が反強磁性構造を要求し，３体が強磁性構造を要求しますので，せめぎ合いの結果次節に説明するような特徴的なスピン構造を約１mK という低い転移温度以下で持つこととなります． これら以外にも最近接でない２体交換や４体の輪が平面上に乗っていないフォールデッド型４体交換が考えられます．さらには６体， ８体の交換相互作用も存在しておりその効果は無視できないとする理論が数値シミュレーションの結果として提示されています[4]. 秩序相のスピン構造なども含め上記３種類の交換相互作用で定性的な振る舞いはうまく記述できるのですが，定量的に合わせようとするとどうしても不都合が生じます．交換相互作用の種類をどんどん増やして自由度を増やせば当然破綻は回避されてくるのですが，その収斂性や次々とパラメーターを増やしたときの整合性に若干の疑念が残るという意見もあります．しかしながら多体交換モデル以上に実験結果をうまく説明するモデルはなく，現状ではこのモデルに従って固体ヘリウムの磁性は理解されています.

４．核磁気秩序相のスピン構造

図３に示されているのは，拮抗する反強磁性相互作用と強磁性相互作用のせめぎ合いの結果として生まれてくる U2D2 と呼ばれるスピン構造です．結晶の bcc 格子の(100)軸方向を異方軸として(100)面が強磁性面となり４枚周期で Up-Up-Down-Down と並ぶ構造をしています． このスピン構造は強磁場下では不安定となり約 0.4T の臨界磁場以上では別のスピン構造を持つ擬強磁性相へと転移します. 図４に示されていますように立方対称性を持ち，飽和磁化の 60 %にも及ぶ巨大な自発磁化を持つことが特徴です．これらの反強磁性相は多体交換ハミルトニアンを元にスピン波近似によって計算された反強磁性マグノンによりよく記述されます．その詳細は省かせていただきますが，次節でその典型的

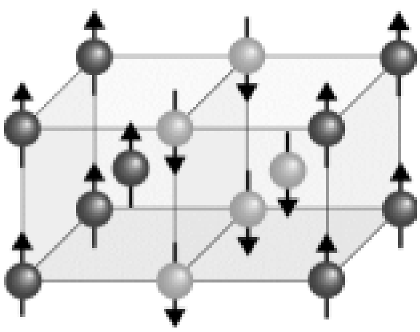


図 3 U2D2 構造

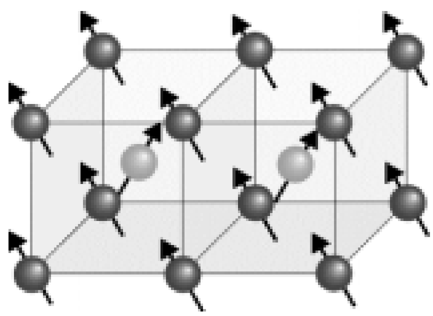


図 4 擬強磁性構造

な適用例として核磁気共鳴とスピン緩和過程についての研究を紹介します.

5．U2D2 相の NMR と核磁気緩和

図５はオシェロフら[5]によって 1980 年に初めて観測された U2D2 相の NMR スペクトルです．整列した核スピン間の双極子相互作用の大きさを反映した内部磁場 Ω_0/γ と外部磁場 H_0 の合成された共鳴周波数を示しています．上側に３本の共鳴曲線が見えているのは (100) の異方軸と等価な (010) (001) の３方向の異方軸を持つ３種類の磁区が結晶内に混在していることを示しています．各々の磁区特有の内部磁場の方向と外部磁場のなす角の違いを反映して３本の共鳴曲線を描く訳です．下側にも同様に３本の共鳴曲線があるはずですがそのうち１本は共鳴周波数が低すぎてこの図のデータでは観測されていません．単磁区の試料であれば上下１組の共鳴曲線のみが観測されることになります．この２本の共鳴曲線は Up-Up-Down-Down の４副格子のうち Up の２副格子，Down の２副格子が各々一体となって運動する音響モードに対応する共鳴モードだと理解され，周波数の高いモードに対応するマグノンをαマグノン，低い方をβマグノンと呼びます.

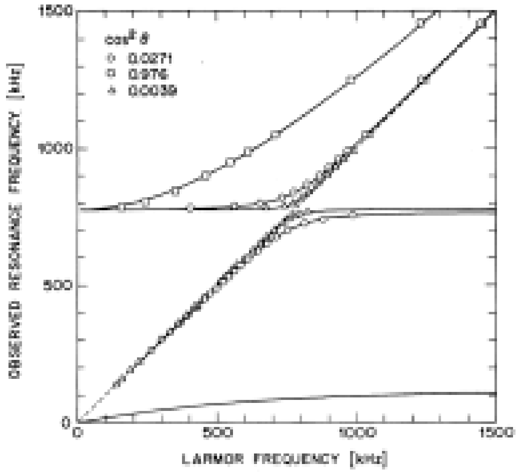


図 5　U2D2 相の NMR スペクトル

通常 NMR によって高周波モードを励起すると，空間均一な励起をしますので波数 k=0 のαマグノン $\alpha(0)$ を励起することになります．このときスピン系に注入されたエネルギーはマグノン散乱過程を経て緩和されていくことになります．磁壁などによる散乱の効果が大きければ２マグノン過程による緩和機構が観測されてもよいのですが，実験ではその存在は確認されていません．緩和機構の主役は３マグノン過程，４マグノン過程（図６）であることが京大グループの研究の成果として明らかにされています[6,7].

励起された $\alpha(0)$ が運動量とエネルギーを保存しながら $\beta(\pm k)$ へと変化していくのが３マグノン過程，さらに別の熱励起されたマグノンも介在するのが４マグノン過程となります．このときにαモードとβモードの関係が外部磁場の大きさによって変化するため，$\omega_{\alpha(0)} < 2\omega_{\beta(0)}$ となる条件のときは３マグノン過程が禁止されてしまう

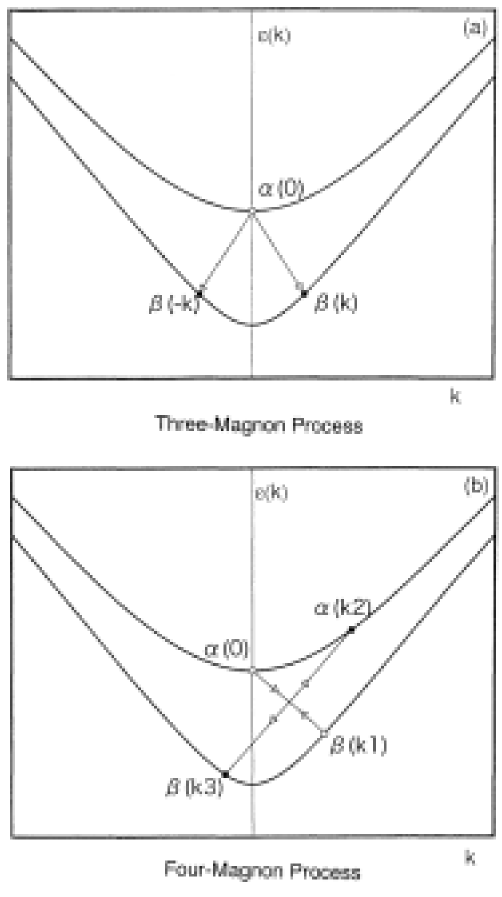


図 6　３マグノン，４マグノン過程

ことになります．図７はそのときの低周波モードの共鳴線幅の変化を捉えたデータです[6].

これらの結果以外にも，高周波モードと低周波モードが緩和を通して干渉することにより，ネガティブシフトとして知られる共鳴周波数がお互いに歩み寄る効果や，相手側のモードに対応するマグノンを緩和により多数注入することによりさらに緩和が促進される Suhl 不安定性などが，同じく京大グループの研究の成果として明らかにされています[8,9].

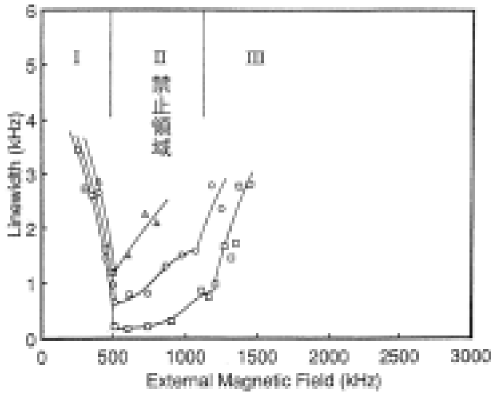


図 7　３マグノン過程の禁止による共鳴線幅の変化

６．U2D2 相の MRI と磁区構造

これらの NMR による研究をしていく過程で U2D2 相の単結晶内に頑固なまでに多磁区構造が維持されることがわかりました．超流動ヘリウムの中で生成する固体ヘリウムの結晶はほとんどの場合単結晶ではあるのですが，結晶の成長融解を繰り返しても単磁区の試料を得ることはできません．静磁場に線形磁場勾配を重畳させて cwNMR によりスペクトルをとることによって，単結晶がその大きさと同程度のたかだか数個の磁区からなっていることがわかりました[6]．この当時にはそれ以上の詳細に踏み込むことは技術的にできなかったのですが，その後 10 年を経て我々の開発した超低温度 MRI 法を用いることによりついにその実態を測定することができるようになりました[10,11]．技術的な詳細は本稿では省略させていただきますが，病院などで使用されている MRI 装置とは違い，超低温度生成装置に組み込まれた超伝導磁石を用いて定常的な勾配磁場をかけた状態で，パルス NMR の自由誘導減衰(FID)を測定してスペクトルを取得しています．通常 MRI では不利とされている定常磁場勾配を用いるのは，超低温度での測定のために熱流入を押さえるという要請から来ています．また通常はスピンエコーを測定してスペクトルを取得する方が有利なのですが，磁気秩序状態にある試料の非線形な挙動を避けるために，あえて小ティップ角の励起パルスのあとの FID を利用しています．

図８に示すのはこの方法で得られた U2D2 相の単結晶試料の中の磁区の分布です．各磁区について上方から投影した Top，正面から投影した Front，側面から投影した Side の３種類の投影図で表示してあります．この当時の装置ではまだ十分な分解能がありませんでしたので，かなりぼやけていますが水平断面が２ミリ角の直方体容器の中で３種類の磁区がまっすぐな磁壁を境に隣り合って存在している様子が見て取れます．この磁壁の方位を画像解析によって特定することができ，(110)面であることがわかりました．この磁壁の方位については多体交換モデルに基づいて，磁壁が格子間隔程度に薄いときに磁壁をまたぐ多体交換プロセスによる交換エネルギーの損失がもっとも小さな磁壁の配位が(110)面であるという，理論的予言が過去になされておりましたが[12]，ついに実験で確認されたということになります．また，結晶内の磁区の配置が，外部磁場の強

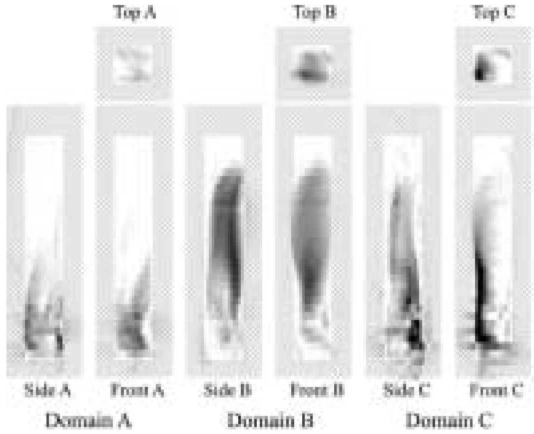


図 8　U2D2 相単結晶内の磁区分布

度を変化させてスピン構造の対称性の全く異なった高磁場相(HFP)の擬強磁性相に相転移してから後も，何らかの情報として結晶内に残り，再び磁場強度を下げて U2D2 相へと相転移させたときに，元の配置を回復するという，メモリー効果（図９）が観測されました．擬強磁性相のスピン系には一軸異方性の U2D2 相の対称性を記憶しておくすべはないと考えられますので，U2D2 相として結晶成長させたときにできた結晶構造の歪み（磁歪）あるいは線状の格子欠陥などの形で U2D2 相の磁区構造の情報を残しているのではないかと考えています．実際，擬強磁性相に転移したときに歪みを解消しやすいと考えられる，自由表面の割合の大きな微結晶ではメモリー効果を示さなかった例も観測されていますし，擬強磁性相に転移した後で一旦結晶を半分融解してから再度成長させた結晶では，外部磁場を下げて U2D2 相に戻ったときに，融解させなかった部分だけメモリー効果を示したという例も観測されています．

なにぶん解像度の低い画像ですのでこれ以上の詳細を追求することは難しかったのですが，長年トラブルに見舞われて立ち上げに苦しんできた，新しい超低温度 MRI 装置がようやく稼働を開始して, 実験を再開したところです．新しい装置で測定したよりクリアな画像の一例を図 10 に紹介します. 直径４ミリの円筒容器の底に生成した 15 立方ミリ程度の結晶を３方向からの投影図で示しています．濃淡分けして示された３つの磁区（図中 A, B, C）が２枚の磁壁を挟んで共存している様子が見て取れます.（本号の表紙には色分けして示されたより見やすい図が掲載されていますので、併せご覧ください.）なにぶん実験を開始したばかりですので，前出の諸問題について結論めいたことを提示できる段階ではありませんが, 近いうちにご披露できることと期待しています.

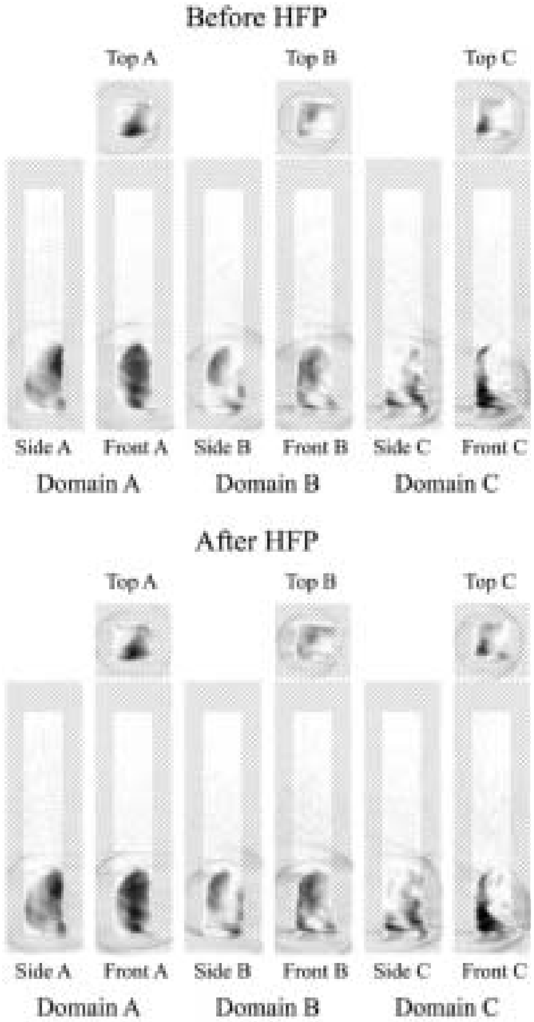


図 9　U2D2 相の磁区分布のメモリー効果

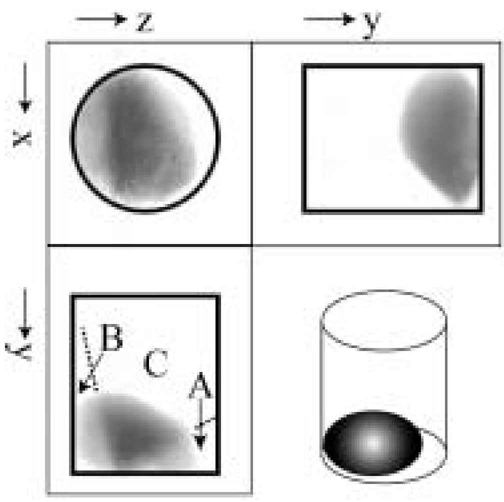


図 10 U2D2 相単結晶の磁区分布

７．U2D2 相の超音波

これらの NMR を主たる武器とした研究を通じて，細長い容器の底から結晶を成長させることにより，容器の上部空間ではほぼ単磁区となる試料を作れることがわかりました．その手法を利用して単磁区試料での超音波透過の実験をしています[13]．図 11 に示されるように，転移温度以下の音速の温度依存性はマグノンの自由度を反映して T^4 の曲線に乗ります．この温度依存部分の大きさをさらに結

晶方位に対して詳しく解析しますと，結晶格子 bcc の持つ立方対称性ではなく，磁気秩序の対称性を反映した正方対称性を反映していることがわかりました．このことは交換相互作用の大きさがその交換ループの形状だけではなく，ループに乗っているスピンの状態の組み合わせにもよっていると考えることで理解できます．詳細については参考文献[13]をご覧いただきたいのですが，さらに詳しく解析を進めると，各交換相互作用の大きさの密度依存性を表すグルナイゼン定数が交換に参加する粒子の数に関わらず一定でなければ，得られたデータの解釈に自己矛盾を来すことがわかります. 交換相互作用のグルナイゼン定数はおおよそ 18 程度のかなり大きな値を持つということが従来の研究よりわかっていますが. ２体，３体，４体といずれの交換相互作用も共通のグルナイゼン定数を持つというのは，多体交換モデルの体系のなかではかなり受け入れがたい拘束条件となります．前節まではいかに多体交換モデルが成功しているかという例ばかりを並べてきましたが，ここに至って現状の多体交換モデルの限界が見えてきたのではないかと考えています．現在さらに精度を上げ，音速の温度依存性のみならず磁場依存性も測定することにより，さらに問題点を明確にすべく実験準備を進めています.

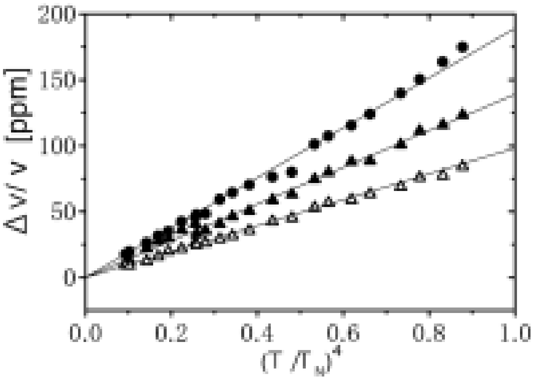


図 11　U2D2 相での音速の温度変化

８．あとがきに代えて ― エキゾチックなモデル ―

このように，固体ヘリウム３の核磁気秩序相の磁性を理解する上で，定量的にも成功してきた多体交換モデルの限界がそろそろ見えてきたのではないかと我々は考えています．近年強相関電子系の研究が発展していく中で，多体交換相互作用を取り入れる必要性が取りざたされているようですが，一歩先を進んでいる " 強相関 " 固体ヘリウム研究者としては，多体交換相互作用モデルの更なる進化あるいは破綻を目指して，研究を進めていく使命があるのではないかと考えます．その行く末を予言したりすることは筆者の知見を超えてしまいますが，最近になって提案されたエキゾチックなモデルを紹介して本稿を締めくくりたいと思います.

Gov らによる新提案[14]は各種の多体交換相互作用間のバランスによって U2D2 相が安定化されるという従来の議論とは真っ向から対立します．その骨子は bcc 格子上に配置されたヘリウムの電子軌道が裸のときの 1s からゆがめられ，格子構造を反映した p 波状態を含むようになり，そのため電子がダイナミックな反強磁性秩序を持ち，その電子状態を通した核スピン間の間接交換相互作用が U2D2 相を安定化させるというものです．かなり荒削りな理論で同分野の研究者の間でも真偽がよくわからないと評判のモデルなのですが，同じモデルを磁性を持たない同位体の固体ヘリウム４に適用したときに期待される，新しいフォノンモードを中性子散乱によって確認したという報告[15]もなされ，提唱者の元気さとも相まってなかなか否定しがたい魅力を抱えた新提案となっています．このような現象が根っ子にあれば，多体交換相互作用という形で強相関状態を近似的に記述したときに，交換リングの大きさによらない密度依存性を持つという問題点も解消されるかもしれません．彼の議論のままでは高圧相の hcp 固体ヘリウム３の磁性の理解に破綻を来すという指摘もあるのですが，今後の展開が期待されるところです.

以上ご紹介申し上げましたように，固体ヘリウム３の磁性の研究は超低温度における核磁気秩序状態を利用したある意味で理想的な環境での磁性の研究に留まるものではなく，強相関多体系という現在もなおその理論的取り扱い法に困難があり発展し続けている研究分野の最先端にある，研究テーマであると言っても過言ではないでしょう.

最後になりましたが，この研究は水崎隆雄教授をはじめとする理学研究科物理学・宇宙物理学専攻物理学第一分野の低温物理学研究室のメンバーによる共同研究であり，研究の各過程でご尽力いただいた卒業生，院生諸君や，このような極限環境での実験技術の開発に多大な貢献をしていただいた物理教室技術開発室の技官の皆様, とりわけ新しい超低温度 MRI 装置の開発に従事していただいた早田恵美さんに感謝いたします.

参考文献

[1] http://www.nobel.se/physics/laureates/1996/press.html

[2] http://www.nobel.se/physics/laureates/2003/press.html

[3] M. Roger *et al*., Rev. Mod. Physics **55**,1(1983).

[4] D.M. Ceperley and G. Jacucci, Phys. Rev. Lett. **58**, 1648(1987).

[5] D.D. Osheroff *et al*., Phys. Rev. Lett. **44**, 792(1980).

[6] Y. Sasaki *et al*., Phys. Rev. B**43**, 7362(1991).

[7] T. Ohmi and M. Tsubota, J. Low Temp. Phys. **83**, 177(1991).

[8] T. Matsushita *et al*., J. Low Temp. Physics. **105**, 67(1996).

[9] I. Fomin and T. Ohmi, Phys. Lett. A**180**, 141(1993).

[10] Y. Sasaki *et al*., J. Low Temp. Phys. **113**, 921(1998).

[11] T. Ueno *et al*., J. Low Temp. Phys. **127**, 1(2002).

[12] M. Tsubota *et al*., Prog. Theor. Phys. **76**, 1222(1986).

[13] M. Yamaguchi *et al*., Phys. Rev. Lett. **91**, 115301(2003).

[14] N. Gov and E. Polturak, J. Low Temp. Phys. **128**, 55(2002).

[15] T. Markovich *et al*., Phys. Rev. Lett. **19**, 195301(2002).

高磁場層間伝導から見た高温超伝導体の擬ギャップ状態

Pesudogap State in the High Temperature Superconductors Investigated by High-Field Interlayer Transport

芝内孝禎
京都大学大学院工学研究科電子工学専攻
Takasada Shibauchi
Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University

1.　はじめに

銅酸化物における高温超伝導の理解は，今でも凝縮系物理学の大きな宿題の１つである．高温超伝導の大きな特徴は，図１に示すように，その母物質である反強磁性絶縁体にキャリアをドープすることにより発現することである．この相図を完全に理解することが高温超伝導発現機構解明に役立つと考えられている．その中でも，低ドープ領域において，超伝導転移温度 T_c 以上において，低エネルギーでの状態密度の減少が報告され, 常伝導状態にもかかわらず「擬ギャップ」(Pseudogap)を持つという異常な現象が存在することが知られている [1]. この擬ギャップは温度 T^* 以上では見られなり，この T^* はドープ量とともに減少していくことが明らかになってきている．この特異な擬ギャップの起源が明らかになれば高温超伝導の理解への鍵になると期待されている．

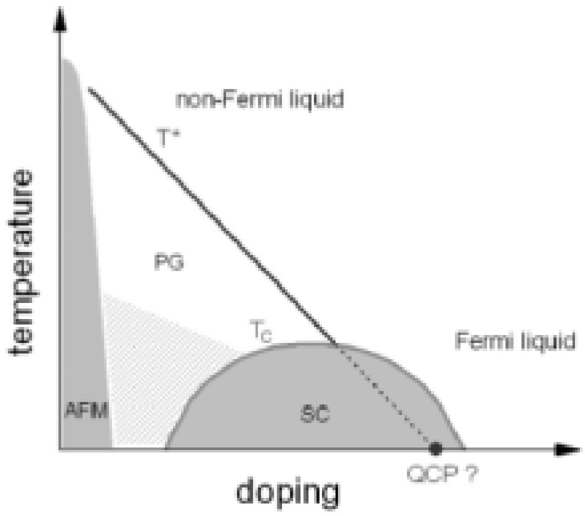


図 1.　高温超伝導体の温度-ホールドープ量相図の概念図. 反強磁性体(AFM)の母物質にキャリアをドープすることにより超伝導(SC)が T_c 以下で現れる．低ドープ領域では T^*以下で擬ギャップ(PG)が存在し，高ドープ領域の量子臨界点(QCP)で消失すると考えられている．

このような背景から，擬ギャップ状態の実験的研究は多くなされているが，今回は１つのアプローチとして，高磁場をかけるとどのように擬ギャップが破壊されるかという観点からの研究をご紹介させていただきたい．

2.　擬ギャップのプローブとしての層間伝導

状態密度をプローブする実験手法には様々なものがあるが，代表的な Bi 系高温超伝導体は，超伝導を担う CuO_2 面が絶縁体的な性質を示す層を介して c 軸方向に層状にスタックした構造を持ち，超

伝導層間が弱く結合したジョセフソン接合と見なせることが明らかになっている [2]．このような構造により, 超伝導層に対して垂直な方向の伝導特性はトンネル型の特性を示す. トンネル電流は CuO_2 面の状態密度により決まるため，層間トンネル分光(固有トンネル分光)により，CuO_2 面の状態密度のエネルギー依存性に関する情報を得ることができる. 実際に(短パルス電流を用いて発熱を抑えた)層間の電流-電圧特性から擬ギャップの定量的な測定が可能であることが知られている [3-5].

このことを利用すると，微小電流による層間の抵抗率測定から，状態密度の低エネルギー部分の情報を引き出すことが原理的に可能である．しかも抵抗測定は，パルス磁石でしか得られないような非常に高い磁場領域まで高精度に測定が可能であるため，擬ギャップの高磁場依存性の研究には最適であると考えられる．このアイディアをもとに，層間抵抗率 ρ_c の温度依存性と磁気抵抗の測定を行なった．なお，測定は米国立高磁場研究所(NHMFL)の 33 T 直流磁石および 60 T パルス磁石を用いて行なった．試料についてはフローティングゾーン法により作製した $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ 単結晶を用いた．なお，ホールドープ量については様々な酸素分圧の雰囲気下で試料をアニールすることにより，酸素量 y を制御した．実際のホール濃度は超伝導転移温度 T_c とホール濃度との間に成り立つ経験式を用いることで評価を行なった.

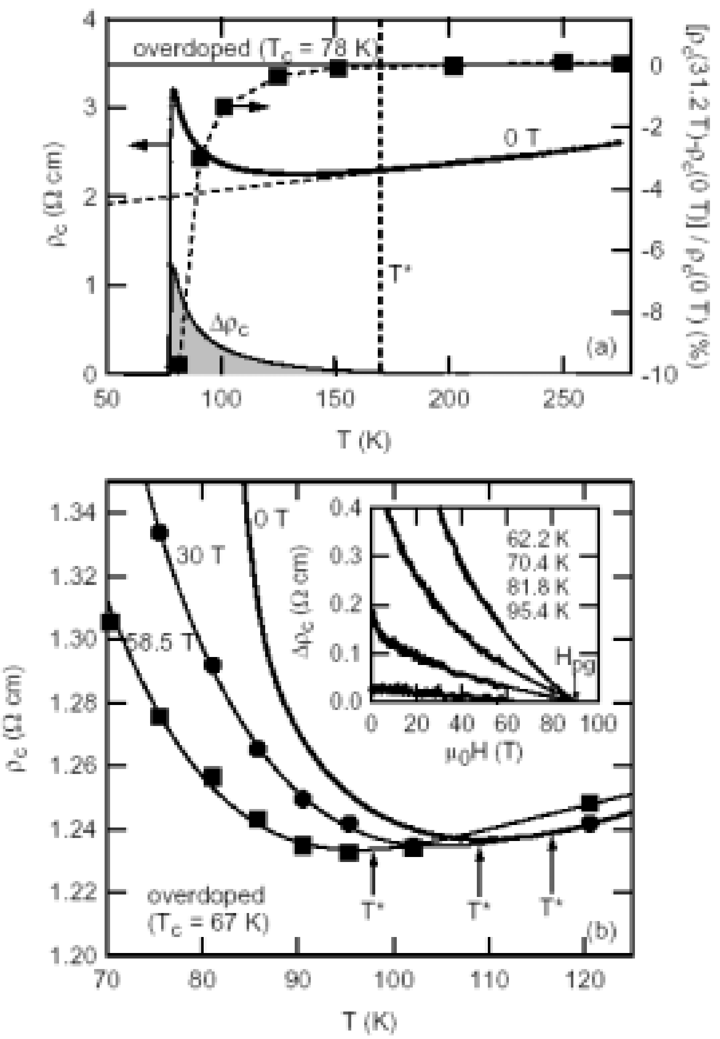


図 2. (a) $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ の層間抵抗率 ρ_c と磁気抵抗の温度依存性. (b) 高磁場でのρ_c の温度依存性. 挿入図は擬ギャップ磁場の評価方法.

図 2 (a)に示したのは, ややドープ量の多い試料(T_c = 78 K)のゼロ磁場におけるρ_cの温度依存性と 31.2 T における磁気抵抗の温度依存性である [6]．磁場は超伝導層に垂直にかけている．ρ_c は高温側では金属的で温度に対して直線的に変化し，170 K 以下でずれ始めて低温では半導体的に上昇している．それと同時に，低温では負の磁気抵抗が見られている．このような変化は次のように考えると自然に理解できる．

(i) 高温の擬ギャップがない金属状態から T*以下で擬ギャップが成長するにつれて状態密度が減少していき，それにより層間のトンネル電流が減少することによって抵抗率ρ_cが増加する．

(ii) 磁場をかけることにより，擬ギャップがつぶれていき，状態密度が回復することで抵抗率ρ_cが減少し，負の磁気抵抗となって現れる．

この考え方は負の磁気抵抗が見え始める温度が帯磁率やトンネル測定 [7] から求められた T*とほぼ一致することからも支持される．なお，*ab* 面内の抵抗率ρ_{ab} の温度依存性にも，やはり擬ギャップを反映して，抵抗率がより減少するという異常が見られているが，その温度は上の T*よりもやや低温であることが知られている。この温度の違いの原因として考えられているのは，1 つには，擬ギャップには波数空間において d 波的な異方性があることが知られているが，ρ_{ab} に寄与する準粒子は主に擬ギャップのノード（節）部分の情報をプローブしており，擬ギャップの発達にはあまり敏感でないことが挙げられる [6,7]．それに比較して，ρ_c 測定では，前に述べたように電子のトンネルにより低エネルギー状態密度に直結した情報をプローブできるので，より擬ギャップの発達に敏感であると考えられる．

このように考えると，磁場により完全に擬ギャップが破壊されると，状態密度は金属状態まで回復し，ρ_c は高温で見られたような直線的な温度依存性を示すと期待できる．したがって，その期待できる温度変化からのずれ分を$\Delta\rho_c$ と実験的に定義して，その磁場変化をプロットすると図 2(b)の挿入図のようになり，$\Delta\rho_c$ がゼロになる磁場を擬ギャップが閉じる磁場 H_{pg} として評価できるようになる．実際には, この磁場は非常に高磁場であり, 60 T パルス磁場を用いても完全には届かないが，その磁場依存性を外挿することにより評価を行なった．ここで，このような評価はパルス磁場と層間抵抗率測定を組み合わせることにより初めて可能になったことを強調しておく．

各磁場におけるρ_c の温度依存性を見てみると，図 2 (b)のように磁場を増加するに従い金属的な温度領域が低温にシフトしていき，低温での半導体的な抵抗率の上昇は抑制されている. よりドープ量の多い試料では, このような傾向はより顕著になる [8]．図 3 に示すように，T_c = 60 K の

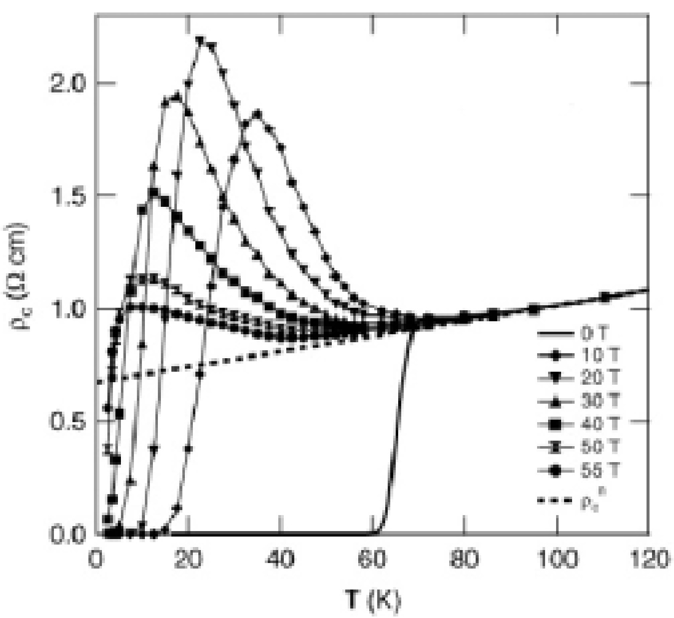


図 3. より高ドープの試料における高磁場でのρ_c の温度依存性．点線は高温で見られる T に比例する温度依存性を外挿したもの．

試料ではゼロ磁場で半導体的な抵抗率の上昇はほとんど見えないが，10 T 程度の磁場により超伝導転移が低温にシフトし，半導体的な上昇があらわになる．さらに磁場を強くしていくとその上昇は抑制され金属領域がより低温まで続くようになる様子が見られる．このような変化は上述の(i)，(ii)の解釈で無理なく説明することができる．

3．擬ギャップ磁場のゼーマンスケーリング

このようにして擬ギャップが閉じる磁場 H_{pg} をドープ量の異なる様々な試料について評価してやることができる．その低温での値を Cu 一個あたりのホールの数 p に対してプロットしたのが，図 4 中の四角で示したデータである．なお，この図において低ドープの試料については，60 T までの負の磁気抵抗の傾きを高ドープの試料と比較することによって概算で求めているため，誤差が大きくなっている．この図には同時に T_c および低温極限における$\rho_c(H)$がピークを示す磁場 H_{sc}（これは従来の超伝導体における上部臨界磁場と必ずしも同じではないが，超伝導転移の 1 つの目安となる磁場であると考えることができる[9]）についてもプロットしてある．この結果から，H_{pg} はドープ量とともにほぼ直線的に減少することが明らかになった．このようなドープ量依存性は，超伝導転移を特徴付ける T_c や H_{sc} の 2 次関数的な変化とは対照的である．また，高ドープの試料については T^*についても見積もることができる．挿入図に示すように H_{pg} と T^*の間に線形の関係があり，それはゼーマンエネルギー $g\mu_B H_{pg}$ が $k_B T^*$とほぼスケールするという驚くほど単純な関係にあることを示唆している．ここで g は g 因子(~2)，μ_B はボーア磁子，k_B はボルツマン定数である．またそのエネルギースケールは，他の様々な測定から得られた擬ギャップの大きさの見積もり（網掛けで示した範囲に収まっている[1]）とほぼ一致する．

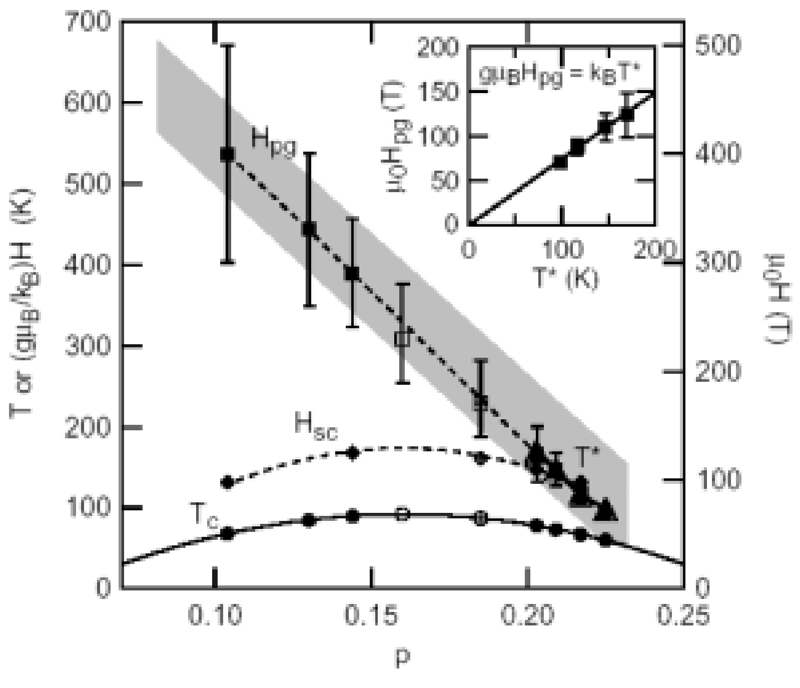


図 4. 擬ギャップが閉じる磁場 H_{pg}(四角)，$\rho_c(H)$がピークを示す磁場 H_{sc}(ダイアモンド)，T_c(丸)および T^*(三角)のホール濃度依存性．網掛けは他の測定から得られた擬ギャップのエネルギースケールを表す．挿入図は H_{pg} と T^*の間にゼーマンスケーリングが成り立つことを示している．

4. 擬ギャップ状態の磁場方向依存性

今までの結果は磁場を超伝導層に垂直に(*c* 軸に平行に)印加した場合を見てきたが，次に磁場を層に平行にかけた場合との比較してみたい [10]．2 章で述べたように，高温超伝導は CuO_2 面内(*ab* 面内)で起こるため，超伝導転移は磁場の向きによって大きな異方性を示すことが知られている．擬ギャップ磁場の小さくなる高ドープの試料を用いてρ_cの磁場依存性を 2 つの磁場方向で比較したのが図 5 である．なお，縦軸は$\Delta\rho_c$に直してあるため，これがゼロになる磁場が H_{pg} となる．T_c以下では超伝導転移のために低磁場では正の磁気抵抗を示し，ピークを持ったあと負の磁気抵抗となる．そのピーク磁場（あるいは超伝導転移）は超伝導状態の異方性を反映して，磁場方向により大きく異なることがわかる．また，高磁場では両方向ともに負の磁気抵抗を外挿すると，あまり温度依存しない磁場に収束するように見える．

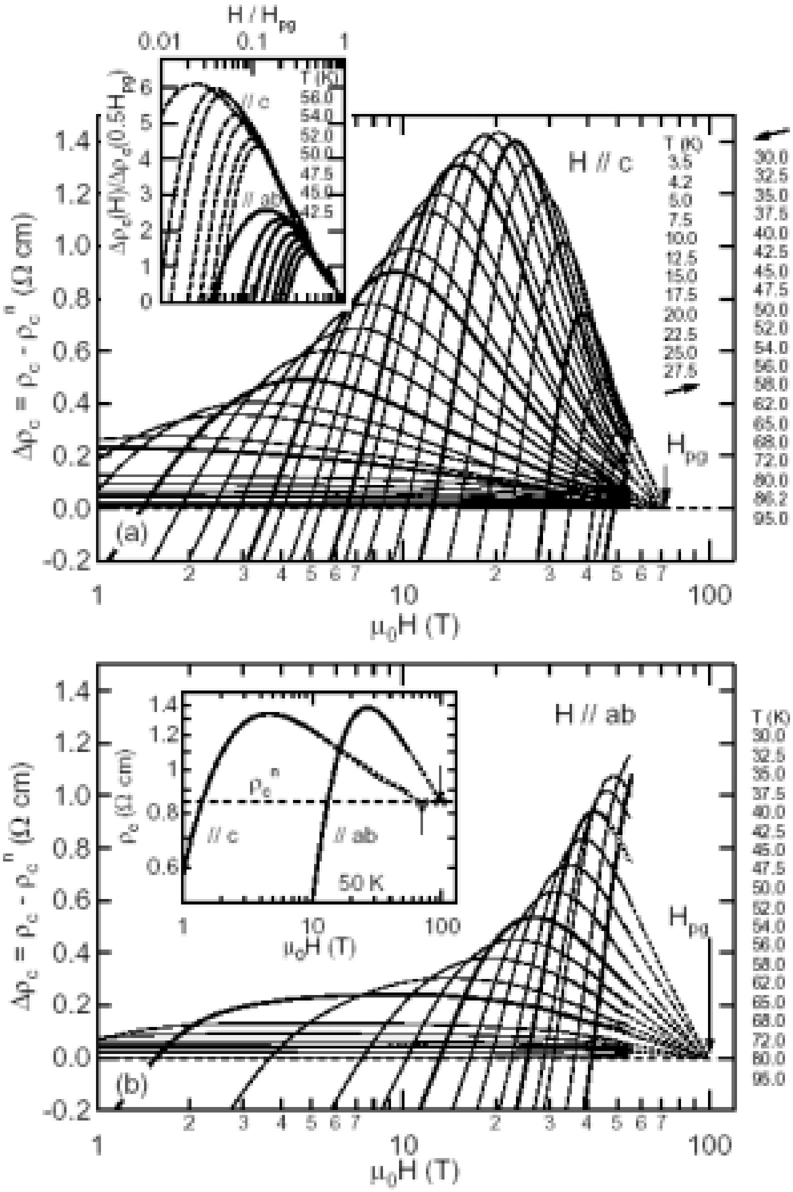


図 5. $\Delta\rho_c$の磁場依存性．(a) *H*//*c* の場合．(b) *H*//*ab* の場合．挿入図は *H*//*c* および *H*//*ab* のデータを比較したもの．

このようにして見積もった H_{pg} の温度依存性を図 6 に示す．*H*//*c* および *H*//*ab* の場合の両方について，その温度依存性は低温でほぼ一定となる振る舞いを示している．さらに重要なことは，その大きさが *H*//*c* の場合で 70 T 程度，*H*//*ab* の場合で 100 T 程度となっており，その比はわずか 1.35 程度である．この異方性の大きさは超伝導を特徴付けるコヒーレンス長や磁場侵入長の異方性(数十から数百)と比較すると非常に小さいものである．このような H_{pg} の小さな異方性は 3 章で議論したゼーマンスケーリングとあわせて考えると，*g* 因子のわずかな異方性で理解できる．実際，帯磁率の異方性測定から，*g* 因子の異方性は 1.3 程度という報告 [7] があり，H_{pg} の異方性1.35 とほぼ一致している．

以上のように，高磁場における層間伝導測定から，擬ギャップ磁場は磁場の方

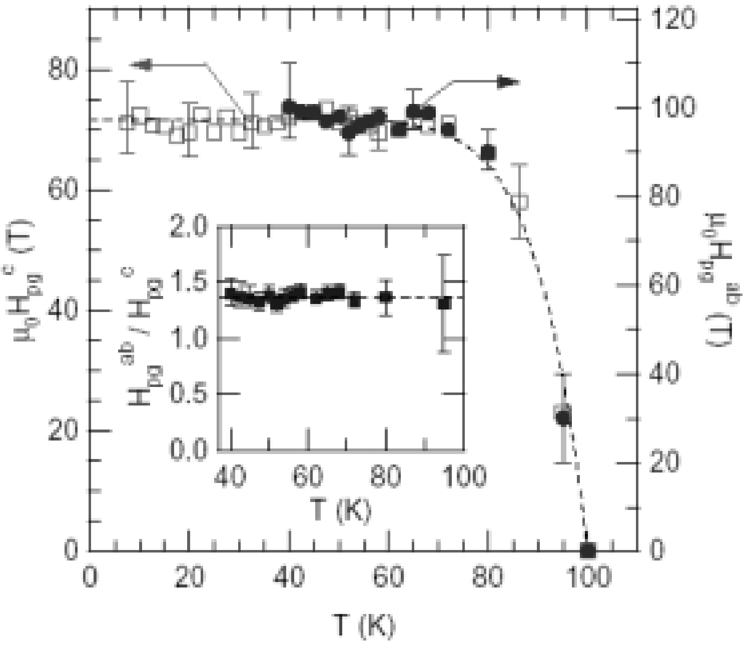


図 6. *H*//*c*(左軸)および *H*//*ab*(右軸)の場合における擬ギャップ磁場 H_{pg} の温度依存性．挿入図はその比の温度依存性．

向によらず擬ギャップ温度 *T**とゼーマンスケーリングを示すことが明らかになった．この結果は，擬ギャップの形成にスピン１重項的な相関が関与しており，その磁気的な相関が磁場をかけることによりゼーマン分裂のため消失していくことを強く示唆している．

5．おわりに

以上をまとめると，Bi 系高温超伝導体の擬ギャップ状態について，*c* 軸層間伝導の高磁場測定を用いた研究を紹介した．パルス磁石で測定可能な *c* 軸層間抵抗率から，状態密度の磁場による変化を捉えて，擬ギャップが閉じる磁場の定量評価を試みた．その結果，擬ギャップ磁場 H_{pg} と擬ギャップ温度 *T**が磁場方向によらずゼーマンスケーリングを示すことを明らかにした．この結果は，擬ギャップ形成に磁気的な相関が関与している直接的な証拠であると考えられる．

最後に，図 1 に示した相図について，擬ギャップが最終的にどのドープ量でなくなるかということが最近盛んに議論されている [11,12]．この擬ギャップが消えるドープ量では，基底状態の変化が期待できる（量子臨界点）．このような擬ギャップの消失は，比熱の解析などから p=0.19 付近で起こるという主張がある [11] が，その解析方法を疑問視する声もある．我々の Bi 系高温超伝導体における結果では，図 4 のように，少なくとも p=0.22 付近までは擬ギャップの存在を示している．ごく最近の光学測定 [12] でも我々の結果を支持する結果が得られている．今後，さらに高ドープ領域の測定により詳細が明らかになることを期待している．

また，ここではキャリアがホールである場合について限定して見てきたが，最近では，電子ドープ型の高温超伝導体における *c* 軸層間伝導特性の高磁場測定ついても研究を行っている．現在までに，電子ドープについてもホールドープ系と同様な擬ギャップの存在を示唆する結果を得ており [13]，より統一的な理解へ向けて定量的な比較が重要であると考えている．

謝辞

この研究は多くの方々の協力によって行なうことができました．全ての人の名前を挙げることはできませんが，ごく一部だけ列挙させていただきます．L. Krusin-Elbaum (IBM)，N. Morozov，L. N. Bulaevskii，M. P. Maley (LANL)，C. H. Mielke，B. Brandt，F. F. Balakirev，J. Betts (NHMFL)，M. Li，P. H. Kes (Leiden)，G. Blatter (ETH)，為ヶ井強氏(東大)，鈴木実氏，および鈴木研究室の皆様(京大)．ここに感謝いたします．また，この研究は一部科学研究費の支援を受けて遂行されたものです．

参考文献

[1] 例えば，T. Timusk and B. Statt, ep. Prog. Phys. **62**, 61 (1999).

[2] R. Kleiner and P. Müller, Phys. Rev. B **49**, 1327 (1994).

[3] M. Suzuki and T. Watanabe, Phys. Rev. Lett. **85**, 4787 (2000).

[4] K. Anagawa, Y. Yamada, T. Shibauchi, M. Suzuki, and T. Watanabe, Appl. Phys. Lett. **83**, 2381 (2003).

[5] Y. Yamada, K. Anagawa, T. Shibauchi, T. Fujii, T. Watanabe, A. Matsuda, and M. Suzuki, Phys. Rev. B **68**, 054533 (2003).

[6] T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, M. Li, M. P. Maley, and P. H. Kes, Phys. Rev. Lett. **86**, 5763 (2001).

[7] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **84**, 5848 (2000).

[8] T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, G. Blatter, and C. H. Mielke, Phys. Rev. B **67**, 064514 (2003).

[9] N. Morozov, L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, L. N. Bulaevskii, M. P. Maley, Yu. I. Latyshev, and T. Yamashita, Phys. Rev. Lett. **84**, 1784 (1999).

[10] L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, and C. H. Mielke, Phys. Rev. Lett. **92**, 097005 (2004).

[11] J. L. Tallon and J. W. Loram, Physica C **349**, 53 (2001).

[12] J. Hwang, T. Timusk, and G. D. Gu, Nature **427**, 714 (2004).

[13] T. Kawakami, T. Shibauchi, Y. Terao, M. Suzuki, and L. Krusin-Elbaum, preprint (2004).

レーザー分光を用いた時間分解熱力学量解析による
蛋白質ー蛋白質相互作用のダイナミクス
Dynamics of protein-protein interaction detected by the time-resolved thermodynamical measurement based on a laser spectroscopy

井上　圭一・寺嶋　正秀
京都大学理学研究科化学専攻
Keiichi Inoue, Masahide Terazima
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

１．はじめに

物質の本質を明らかにする物理，あるいは物質を評価し変化させる化学において，熱力学はその状態の記述に大きな役割を果たしてきた．これは生命科学においても例外でなく，蛋白質の状態や溶媒と蛋白との相互作用を理解するための大きな分野であり続けている．一方でフラッシュフォトリシス法が報告されてから，多くの時間分解分光法が開発され，化学反応ダイナミクスを理解するために用いられてきた．レーザーの進展で，より短パルス光が発生可能となるに従い，ミリ秒からより短寿命のフェムト秒に至る過程が解明されつつある．こうした手法を用いて，化学反応がどのような中間体を経て，どういう速度で進行するかが明らかにされてきている．

このように熱力学と分光測定は，科学における両輪としてその進展に大きく寄与してきたし，また現在でも大きな分野として確立していると言える．しかしその関係に目を向けたとき，その間には平衡とダイナミクスという大きなギャップが存在することに気づく．もともと熱力学はシステムと熱浴からなる系で平衡状態を扱う学問である．例えば反応に伴うエンタルピー変化や体積変化という基本的な量は，平衡定数の温度変化や圧力変化より求められる．当然そのためには，平衡定数が測定可能でなければならない．しかし，反応を熱力学を用いて理解しようとするとき，熱力学量の時間発展すなわち非平衡系という平衡定数の求められない熱力学を考えなければならないのである．これまで熱力学量の時間発展という概念があまり無かったのみならず，こうした熱力学量を時間領域，特に反応論で扱われるピコ秒からミリ秒で測定する実験手法は存在しなかった．例えば，タンパク質の時間的な構造変化を引き起こす因子として，最も重要なものの一つがタンパク質の持つエネルギーの変化である．生体内のタンパク質は，光エネルギーや電気的なエネルギー

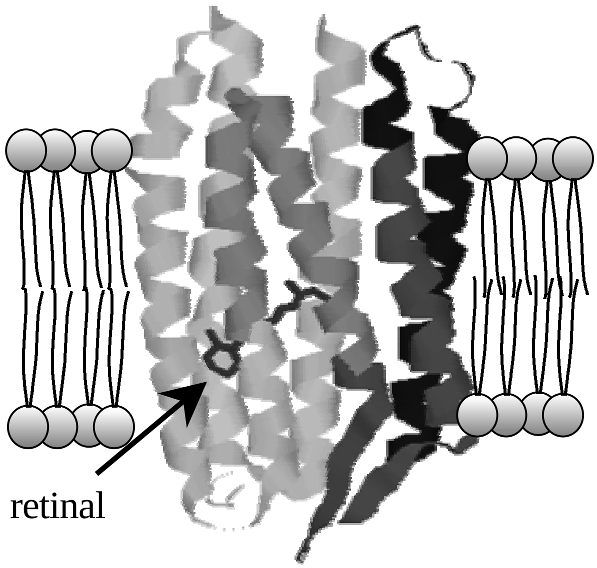


図１　センサリーロドプシン II の構造．
発色団である retinal を矢印で示す．

により構造を変化させ，様々な生理機能の発現に役立てている．従って，タンパク質の時間的なエネルギー変化過程を研究することは，その根本にあるメカニズムに対して重要な知見を与えるものして期待される．しかし，こうしたタンパク質の変化過程は非平衡的であり，これまではその反応に伴うエネルギー変化の測定は不可能であった．また仮に平衡な反応であっても，エンタルピー変化を測定するにあたっては，平衡定数の幅広い温度領域に渡る測定を行う必要があり，周囲の環境に敏感なタンパク質の生理学的な条件下における挙動を明らかにするには不向きである．一方で，分光学的手法では，その速度論については明らかにできるが，状態の理解と言う点では熱力学法に比べて無力であった．我々は最近，この２つの分野をつなぐための手法開発と蛋白質反応機構解明への適用を続けており，幾つかの新しい知見が得られている[1-8]．ここでは，この手法を用いた蛋白質－蛋白質間相互作用の時間分解観測についての研究例を紹介する．

生体内にある多くのタンパク質は，生理的な働きをするとき，構造を変化させ，それにより酵素活性をおこしたり，タンパク質間で信号を伝達することを達成している．これらのタンパク質で起こる構造変化がどのようにして発現されるのかということに興味がもたれ，その機構を明らかにするための様々な研究が行われている．その中で近年注目を浴びているのが，光受容もしくは化学受容タンパク質によって開始される，リン酸化カスケードを介した細胞内シグナル伝達である[9]．生体内で細胞は光や化学物質などの刺激を受け取ることによって，周辺の環境変化を知り，それに対応する生理学的な行動をとる．この刺激と行動の間を仲介するのが様々な生体物質間で行われる信号の伝達であり，生物学的，医学的に大きな興味が持たれている．こうしたタンパク質間の信号伝達のメカニズムを明らかにするには，分子論的な議論が必要不可欠であるが，*Halobacterium salinarum* のような古細菌の持つ光受容タンパク質であるセンサリーロドプシン II タンパク質（SRII）[10]はそうした研究を行う時の典型的な系の一つである．このタンパク質は，細胞膜中に存在する膜タンパク質であり，発色団として全トランス-レチナールを持ち，７回の膜貫通型のα-helix を持つ[11, 12]（図１）．この SRII は青色光などの短波長の光が入射するとレチナールがトランス-シス異性化を起こし，それに引き続いてタンパク質全体の構造が変化し，最終的にサブ秒のオーダーで元の状態へと戻ってくるフォトサイクルを形成する[13]．SRII タンパク質は，同じ膜タンパク質であるトランスデューサータンパク質（HtrII）へ，構造変化を介して信号を伝達する．更に HtrII はリン酸化カスケードにより下流のタンパク質へと情報を伝達し，最終的に細胞周辺にある鞭毛モーターの回転を変化させることによって，細胞にとって有害な近紫外の光を避ける運動をする．このように光をトリガーとして情報を受け渡す SRII と HtrII は分光学的な手法による研究に適している．また *Natronobacterium pharaonis* 内で見付かった，SRII と HtrII（pSRII，pHtrII）は，大腸菌を用いた大量発現が可能であり，より詳しい研究が行えるものとして期待されている[14]．ここでは，時間分解熱力学量という新しい観点から，この pSRII-pHtrII 相互作用がどの段階で起こるのかと言う点について検討した．

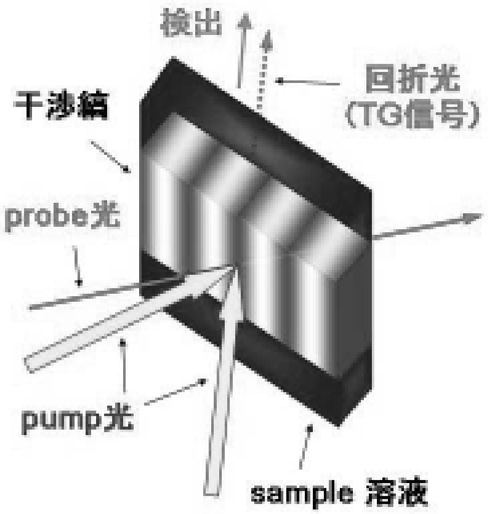


図２　過渡回折格子（TG）法の原理図

２． 原理と実験

時間分解熱力学量測定のためには，パルスレーザー誘起の過渡回折格子（TG）分光法を用いる．この手法によ

って始めて，仮定を設けないで時間分解熱力学量が測定できるようになった．また，TG 法はピコ秒から秒といった広い時間領域に及ぶ測定が可能であり，幅広い時間領域で様々な変化を起こすタンパク質を研究する上では特に適した手法であると考えられる [1-8]．TG 法の原理図を図２に示す．サンプル用液中に同位相同強度の二本の励起光を交差させる形で入射し，溶液内に光の干渉縞によって正弦関数的な光の強度分布を作る．励起光強度の強い部分でより多くの分子が励起され，反応が開始される．励起された分子の構造変化やスペクトル変化，更に励起分子から放出された熱により，溶液の吸収率や屈折率が変化すると，この周期的な光学的変調は回折格子として働き，ここへ別のレーザー光（プローブ光）を入射することで回折光（TG 信号）が得られる．

この信号強度は，誘起された吸収率変化と屈折率変化の大きさを反映する．吸収率変化は，従来から多く行われていた過渡吸収と同じ情報を与える．屈折率変化の原因として，分子の体積が変化することによる屈折率変化，分子の吸収スペクトルが変化することによる屈折率の変化，さらに分子から放出された熱による屈折率変化の三つのものがあり，それぞれ体積グレーティング，ポピュレーショングレーティング，熱グレーティングと呼んでいる．また，前者二つを合わせて，化学種グレーティングと呼ばれる．熱グレーティングによる信号変化を測定することで，励起された分子から放出される熱量を測定することができ，中間体や生成物の励起前の分子の基底状態とのエンタルピー差（ΔH）を測定することが出来る．また，分子の体積変化の時間分解測定により，生理学的条件下のタンパク質の構造変化を幅広い時間範囲で観測することが出来る．

今回我々は pSRII と pHtrII の間の信号伝達に注目するため pSRII 単体と, pSRII と pHtrII の膜中部分（⊿pHtrII）を十残基程度のペプチドを介して結合させた pSRII-⊿pHtrII を，界面活性剤に可溶化させたものを用いた．両者の比較を行うことでトランスデューサータンパク質と相互作用する段階についての検討を行った．

３． 結果と議論

3.1. 過渡吸収法で見たダイナミクス

過渡吸収法によって，発色団（レチナール）周りの構造変化速度についての知見が得られる．これまでこの蛋白質について多くの研究が報告されており，まずこれらの研究との対応をつけるため，我々の実験条件でそのダイナミクスをモニターした．pSRII の吸収極大は 498 nm 周辺であるため，励起光としてエキシマーレーザー励起の色素レーザーからの光（465 nm）を用いた．プローブ光には,

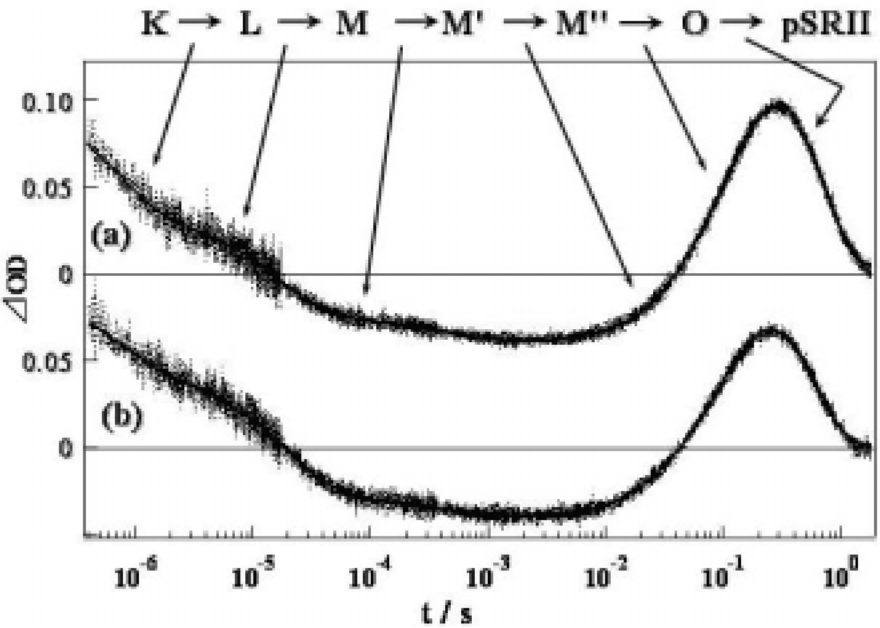


図３　過渡吸収の時間変化（点線）とフィット曲線（実線）(a) pSRII, (b)pSRII-ΔpHtrII．各過程の同定を上に中間体の記号と矢印で示す．

543.5 nm の光を用いた[13]．過渡吸収測定によって得られた結果を図３に示す．この時間変化は 6 個の指数関数成分の和で表されることが分かった．寿命と振幅を表１に示す．pSRII は励起された後，ピコ秒程度の短い時間で初めの中間体を生成し，その後幾つかの中間体を経て最終的に基底状態へと戻ってくる．これらの中間体はバクテリオロドプシンの中間体[15]に倣って名前がつけられており，K 中間体から始まって L，M…という名前が与えられている．過渡吸収測定で得られた信号の変化成分は，このような中間体の変化に対応しており，図３に示したような帰属を行った．このそれぞれに対応する中間体の構造はまだ報告が無いが、様々な分光法による研究の結果、図 4 に示したようなサイクルを描くものと考えられている。

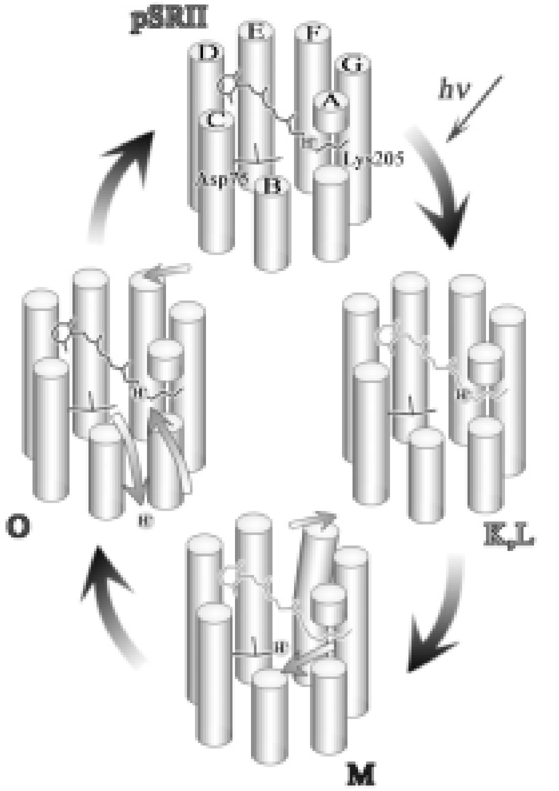


図４　センサリーロドプシン II フォトサイクル
光が pSRII に入射すると全トランスレチナールがトランス-シス異性化を起こし，K，L・・中間体へと変化する．その後レチナールのシッフ塩基から Asp75 残基へプロトンが移動すると，M 中間体が生成される．更に Asp75 から細胞外へプロトンが移り，シッフ塩基へ再度プロトンが受け渡され，レチナールがトランス型に戻ると O 中間体になり基底状態へと戻っていくと考えられている．M'，M''に対応する構造は明らかでない．

3.2.1　過渡回折格子（TG）法で見たダイナミクス

TG 法を用いることで, 2 節で述べたような多くの物理学量の時間変化が測定可能となる．そのダイナミクスは，当然発色団周りの構造変化だけをプローブする過渡吸収法から見たダイナミクスと異なってくる可能性がある．780 nm の IR 光でプローブした，TG 信号の時間変化を図５に示す．TG 信号も過渡吸収信号同様に，数十ナノ秒から秒のオーダーで信号が変化している．この時間変化は，7 個の指数関数成分の和で表された．過渡吸収信号から得られた成分より，一つ成分が多いが，これは光エネルギーを受けて励起された分子からの無輻射失活により放出された熱による屈折率の変化に対応する成分（熱グレーティング）が現れているためであることが分かった．この強度から，各中間体のエネルギーを求めることができるが，この点については以下(3.2.3 節)で詳細に述べる．そこから決定された各々の変

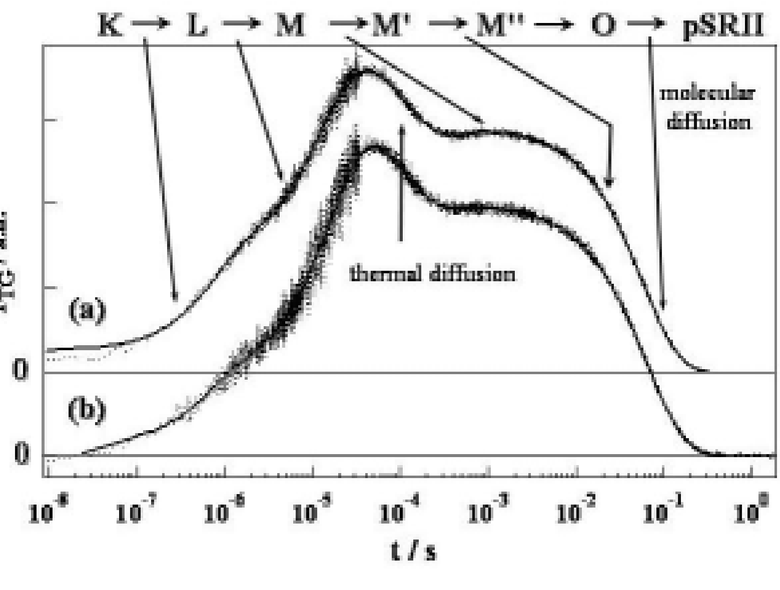


図５　過渡回折格子信号の時間変化（点線）とフィット曲線（実線）(a) pSRII, (b)pSRII-ΔpHtrII．各過程の同定を(a)に示す．

化成分の反応速度と振幅を表１に示す．これを見ると TG 法から得られた結果は過渡吸収法からの結果とほぼ同じであることが分かる．これは pSRII が分子量約 25kDa の巨大蛋白[10]で，吸収変化をもたらす発色団はそれに比べて非常に小さいことを考えると，意外な結果である．蛋白質構造変化が発色団周りの構造を変え，その吸収スペクトル変化として現れているものと考えられる．

トランスデューサータンパク質との相互作用する段階についての知見を得るために，pSRII に⊿pHtrII が付くことによる影響を調べた．まず気が付くのは，最後の成分の速度が，⊿pHtrII が付くことによって遅くなっている．これは反応速度が変化したためではなく，以下の(3.2.2 節)で述べるように分子の拡散速度が変化したためである．次に，L→M，M”→O，O→基底状態に対応する成分の振幅が⊿pHtrII が付くことによって変化していることが分かる．これは，タンパク質からのエネルギー放出量に差があるためと，分子体積変化が変わったためである．これらの変化量より，分子の持つエネルギー(3.2.3 節)やタンパク質間相互作用(3.2.4 節)についての知見が得られる．

表１　過渡吸収と TG 法で求められた pSRII と pSRII-ΔpHtrII の各成分の(a)寿命と(b)振幅

(a)		K→L	L→M	M→M’	M’→M”	M”→O
過渡吸収測定	pSRII	680ns	15μs	410μs	12ms	130ms
	pSRII-⊿pHtrII	610ns	26μs	390μs	12ms	100ms
TG 測定	pSRII	720ns	18μs	370μs	8.5ms	130ms
	pSRII-⊿pHtrII	710ns	20μs	350μs	7.1ms	92ms
(b)		K→L	L→M	M→M’	M’→M”	M”→O
過渡吸収測定	pSRII	7.8	9.0	1.8	1.5	-50
	pSRII-⊿pHtrII	4.9	7.3	1.1	0.76	-40
TG 測定	pSRII	-1.1	-1.3	-0.25	-0.24	1.3
	pSRII-⊿pHtrII	-0.94	-1.9	-0.23	-0.22	0.59

3.2.2　分子拡散運動

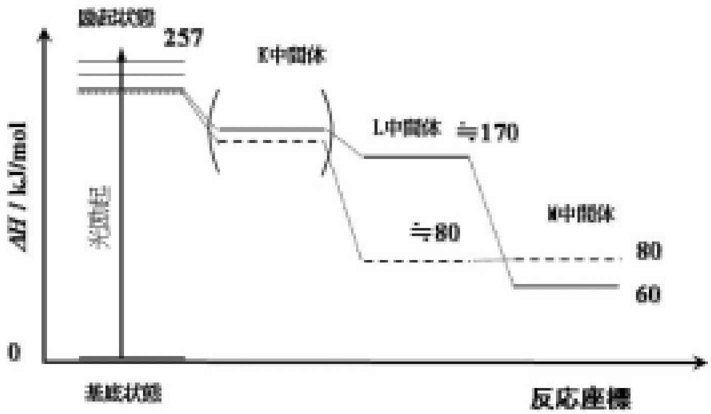
TG 法の大きな特徴の一つは，分子の空間的運動（拡散運動）が検出できることにある．これは，信号の由来である屈折率の空間変調分布が，分子の拡散運動により消滅すると考えれば理解しやすいであろう．空間変調分布が消滅するまでの時間は，干渉縞の間隔が広いほど分子が拡散によって長距離を動かなければならないため，長くなる．よって，励起光の干渉縞の間隔に応じて，分子の並進拡散による信号の減衰速度が変わるため，干渉縞の間隔によっては変化しない反応の速度と分離することが可能となる．干渉縞の波数を q，分子の並進分子拡散定数を D，分子の反応速度を k_{re} とすると，拡散方程式を解くことで，拡散成分の減衰速度 k_{diff} は，$k_{diff}= k_{re} +Dq^2$ で表されることがわかる[1-8]．

図５の TG 信号の最後の減衰成分は，分子の並進拡散による屈折率変化の減衰に対応している．拡散成分の減衰速度の q 依存性から各々のサンプルの D を求めると，pSRII では $3.4\text{x}10^{-11}$ m^2/s，pSRII-⊿pHtrII では $1.8\text{x}10^{-11}$ m^2/s であった．Stokes-Einstein の関係式から，分子の D は分子の半径の逆数に比例することが知られているが，これによると界面活性剤に可溶化した pSRII-⊿pHtrII の半径は，pSRII の２倍近く大きいことになる．pSRII，pSRII-⊿pHtrII の分子量はそれぞれ 25kDa，43kDa であるが，単純に分子の体積が分子量に比例すると考えると，この大きな D の差を説明することが出来ない．し

かし，溶液中で pSRII-⊿pHtrII が 2 量体を形成していると考えると，この D の差をある程度説明することができる．これまで X 線構造解析[12]などから，細胞膜や結晶中では pSRII と pHtrII が 2:2 の複合体を形成していることが報告されているが，拡散係数の点から界面活性剤を含む室温溶液中でも細胞膜中と同様に pSRII-⊿pHtrII が 2 量体を形成しているらしいことが分かった．このように，構造についての知見が得られにくい溶液中での情報が得られることは TG 法の大きいメリットである．

3.2.3　エネルギーダイナミクス

L→M の過程において，TG 信号の振幅に pSRII と pSRII-⊿pHtrII で違いが見られる．この時間領域には化学種グレーティングと熱グレーティングの二つの寄与が存在しうる．熱グレーティングの減衰速度は，熱拡散で決まり，先の節で述べた分子拡散と同様に，q を変化させて測定することで，他の信号からの分離が可能になる．様々の q における TG 測定を行ったところ，L→M の過程では，pSRII と pSRII-⊿pHtrII で化学種グレーティングの差はほとんど無いが，熱グレーティングの寄与が大きく異なることが分かった. このことはL→M において, pSRII では熱の放出があるのに対し, pSRII-⊿pHtrII ではほとんど熱は放出されず既に L の段階でタンパク質が安定化されていることを示す．この信号を定量測定することで, L および M 中間体の基底状態からのエンタルピー差（⊿H）を求めると図６のようになった．これをみると L 中間体において⊿pHtrII が付くと 90 kJ/mol 前後の安定化が起きていることがわかり，両タンパク質の間でエネルギー的な相互作用が起きていることが示唆される. しかし, 構造変化を反映する体積変化としては, トランスデューサーの有る無しで変化が見られず，L→M が情報伝達ステップではないと思われる．



pSRII(実線)と pSRII-DpHtrII(破線)

3.2.4　蛋白質ー蛋白質相互作用

pSRII と pSRII-⊿pHtrII で大きな振幅の変化が確認された M”→O，O→基底状態の過程では，化学種グレーティングの寄与しかない．また過渡吸収測定による吸収率変化の差も両サンプル間でほとんど無いことから，ポピュレーショングレーティングの差も少ないと考えられる．よって，この化学種グレーティングの振幅の変化は主に両サンプル間で体積グレーティングの大きさが違う，即ち体積変化の度合いが違うことに起因していると考えられる．屈折率変化の値より，M”→O の過程については pSRII と比べて pSRII-⊿pHtrII の方が体積膨張していることが分かった．また O→基底状態の過程においては逆に体積収縮を示していた．その変化の度合いを求めると，O→基底状態において⊿pHtrII が結合すると 12 cm^3/mol の収縮が起きていることが分かった．分子体積は蛋白の構造を敏感に反映する指標であり，トランスデューサーが付いた事により誘起される構造変化は，pSRII からの情報を⊿pHtrII が受け取る過程に対応していると考えられる．またそれに対応して，表１からも分かるように中間体の反応速度も変化している．

これまでの研究から pSRII の持つα-helix のうち pHtrII の膜貫通α-helix と接している F-helix が, 光

が励起すると外側に向けて動くことが示されており[16]，これに呼応する形で pHtrII の膜中にある helix が回転すると考えられている．今回測定された M”→O における⊿pHtrII の膨張はこの過程に対応していると考えられ，基底状態においては F-helix との残基間相互作用によって動きが制限されていた⊿pHtrII の helix の自由体積が増加したものと示唆される．

４．おわりに

今回 TG 法を用いることで，これまで困難であった生理学的条件のもと，時間分解で初めてタンパク質間の相互作用が起こっているステップを明らかにすることに成功した．タンパク質のダイナミクスやタンパク質間の相互作用は非常に複雑なものであり，その全体の描像を得ることはこれまでの分光法だけでは限界がある．それに対して今回用いた TG 法のような分光学的手法を用いると，様々な熱力学量の測定を通して，それらに対する知見を得ることが出来る．現在こういった時間分解熱力学量測定分光法のタンパク質に対する応用は始まったばかりであるが，他の様々な系に対する応用が期待されており，更にサイト選択ミューテーションなどの生物学的手法と組み合わせることで，より詳しくタンパク質の性質やダイナミクスを明らかに出来ると考えられている．

謝辞

テキサス大学の佐々木純博士，大阪大学の森崎雅世さん，徳永史生教授にはタンパク質試料のご提供と有用な議論をしていただきました．感謝いたします．

参考文献

1. M.Sakakura, S.Yamaguchi, N.Hirota, M.Terazima,*J.Am.Chem.Soc.*, **123**, 4286-4294(2001).
2. Y. Nishioku, M. Nakagawa, M. Tsuda, M.Terazima, *Biophy.J.*,**80**,2922-2927(2001).
3. M.Sakakura, I.Morishima, M.Terazima, J.Phys.Chem.B,**105**,10424-10434(2001).
4. K.Takeshita, Y.Imamoto, M.Kataoka, F.Tokunaga, M.Terazima, *Biochemistry,* **41**,3037-3048(2002).
5. M.Sakakura, I.Morishima, M.Terazima, *Biochemistry*,**41**, 4837-4846(2002).
6. Y. Nishioku, M. Nakagawa, M. Tsuda, M.Terazima, *Biophy.J*.83,1136-1146(2002).
7. K.Takeshita, Y.Imamoto, M.Kataoka, K. Mihara, F.Tokunaga, M.Terazima, *Biophys.J.*, **83**, 1567-1577(2002).
8. T.Nada, M.Terazima, *Biophys.J.*, **85**,1876-1881(2003).
9. J. J. Falke, G. L. Hazelbauer, *TRENDS in Biochem, Sci.*, **26**,257-265(2001).
10. W. Zhang, A. Brooun, M. M. Mueller, M. Alam, *Proc. Natl. Acad. Sci.,* **93**,8230-8235(1996).
11. H. Luecke, B. Schobert, J. K. Lanyi, E. N. Spudich, J. L. Spudich, *Science,* **293**,1499-1503(2001).
    A. Royant, P. Nollert, K. Edman, R. Neutze, E. M. Landau, E. Pebay-Peyroula, J. Navarro, Pro.Natl.Acad. Sci.USA , **98**, 10131-10136 (2001).
12. V. I. Gordelly, J. Labahn, R. Moukhametzianov, R. Efremov, J. Granzin, R. Schlesinger, G. Büldt, T. Savopol, A. J. Scheldlg, J. P. Klare, M. Engelhard, *Nature,* **419**,484-487(2002).
13. I. Chizhov, G. Schmies, R. Seidel, J. R. Sydor, B. Lüttenberg, M. Engelhard, *Biophys. J.,* **75**,999-1009(1998).
14. K. –H. Jung, E. N. Spudich, V. D. Trivedi, J. L. Spudich, *J. Bacteriol.,* **183**,6365-6371(2001).
15. I. Chizhov, D. S. Chernavskii., M. Engelhard, K. –H. Mueller, B. V. Zubov, B. Hess, *Biophys. J..,* **71**, 2329-2329-2345(1996).
16. A. –A. Wegener, J. P. Klare, M. Engelhard, H. –J. Steinhoff, *EMBO J.*, **20**,5312-5319(2001).

ヘリウム液化機の液化能力改善

Tuning and Improvement of Helium Liquefier

楠田 敏之
京都大学化学研究所
T. Kusuda　Institute for Chemical Research, Kyoto University

1. はじめに

低温物質科学研究センター・宇治キャンパスでは，ヘリウム液化回収装置及び液体窒素貯槽を設置し， 宇治キャンパスへの液体ヘリウム， 液体窒素の供給を行っている．近年の液体ヘリウムの需要の増加(Fig. 1)に対応するため，平成９年度にヘリウム液化装置の更新が行われ，液化能力が40 liter/hrから60 liter/hrへと強化された．

ヘリウム液化装置の中心であるヘリウム液化機の能力は，設置初期段階で仕様書の要求能力を満たしていたが，その能力を最大限活用することを目的に調整を行った．その結果、限界性能を確認すると共に，安定性を確保した上での能力改善を行うことが出来た．

2. ヘリウム液化機の仕様

ヘリウム液化機はLinde社製TCF-20型でタービン方式，内部精製器付，液体窒素予冷方式である．

仕様書での要求の液化能力（注1）は純ガス運転時に50 liter/hrであるが，マニュアルの中の熱の設計図である温度ーエントロピー線図を見ると「GUARENTEE: 65 liter/hr Level Rise（液面上昇）」と示されている．また設計値は74.7 liter/hrであると記されている．調整はこの値を目標に行った．また，液化能力は液体ヘリウム2000 liter貯槽の液面上昇により測定した．主に内部精製運転を行っているため，単に液化能力と示した場合は内部精製運転時の液化能力とする．

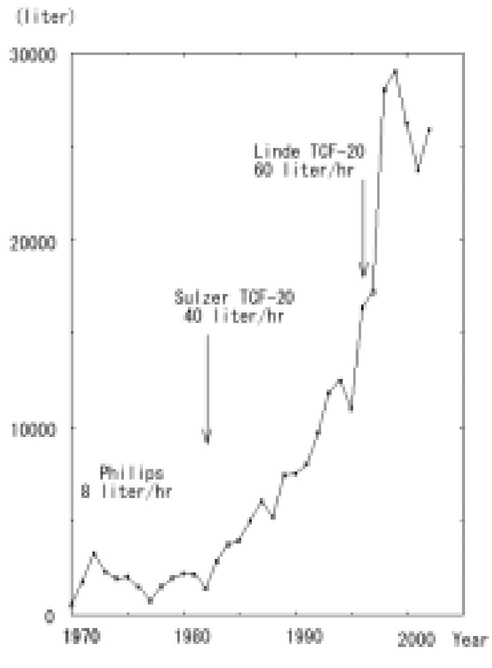


Fig. 1 宇治キャンパスの液体ヘリウム年間供給量の推移

3. 初期調整

タービン式液化機の調整は通常，液化用圧縮機の吐出圧力，タービン入口弁開度，タービン出口温度，液体ヘリウム貯槽圧力を変えることにより行われる． (Fig. 2)

タービン入口弁開度，タービン出口温度，液体ヘリウム2000 liter貯槽圧力の初期設定値からの調整を行った結果を次に示す．

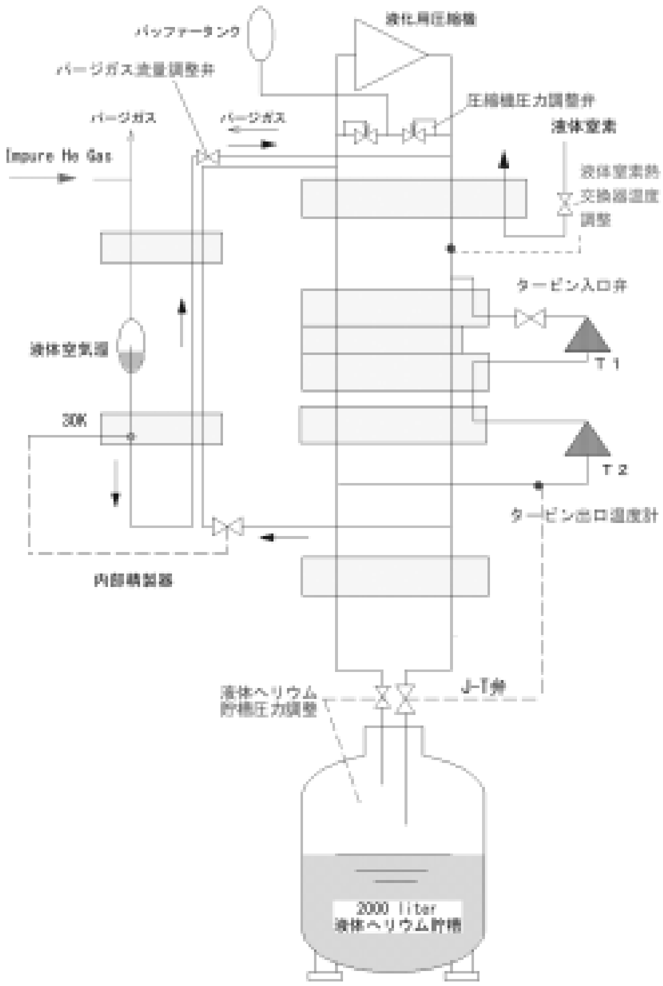


Fig. 2 ヘリウム液化機フロー

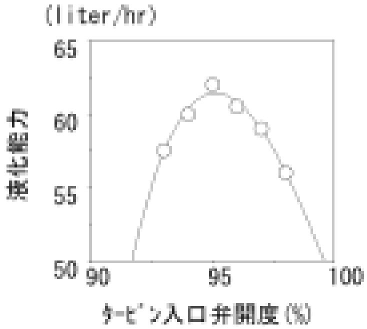


Fig. 3 液化能力のタービン入口弁開度依存性。
タービン入口のガス流量を調整することでタービンの動作をコントロールする。

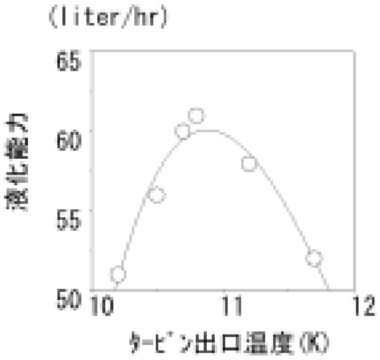


Fig. 4 液化能力のタービン出口温度依存性。

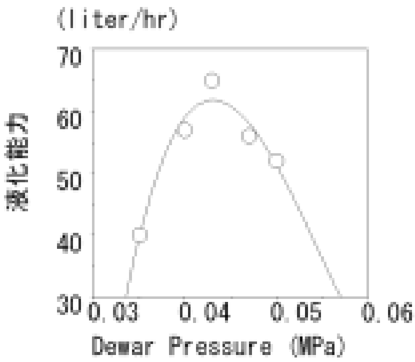


Fig. 5 液化能力の2000 liter液体ヘリウム貯槽圧力依存性。

タービン入口弁開度の調整を Fig. 3に示す．開度95%で液化能力の最大値を示した．タービン出口温度依存性を Fig. 4に示す．10.8 K付近で最大値を示した．液体ヘリウム2000 liter貯槽圧力の調整を Fig. 5に示す．0.045 MPa付近で最大値を示した．

この３点の調整により約60 liter/hrの液化能力が得られた．しかし，タービン入口弁開度を95%に設定すると内部精製器の再生時に必要流量が一時的に液化用圧縮機の能力を超えて吐出圧力が変動し，その影響で吐出圧力が上限を超えて緊急停止を引き起こした．このため，開度を最適値の95%から90%に絞った。この結果，液化能力は約50 liter/hrに低下した．さらに，前項の調整を何度も行ったが，液化能力の改善は見られなかった．

そこで温度-エントロピー線図を見るとジュール・トムソン弁（J-T弁）入口温度が温度-エントロピー線図の値より高い値を示していた．この温度を下げることにより液化能力が向上すると考え，最後に残っていた調整可能なパラメーターであるが，通常は行われない２基のタービンの回転数と圧力バランスの調整を行った．

高温側タービンＴ１の調整を Fig. 6に示す．4000 rps付近に最大値がある．低温側タービンＴ２の調整を Fig. 7に示す．3800 rps付近に最大値がある．結果的にＪ-Ｔ弁入口温度は確認出来る程の変化は認められなかったが，メーカーの設定値T1 4000 rps，T2 3300 rpsの時の液化能力は約50 liter/hrであったのに対し，T1 3900 rps，T2を3700 rpsとすることにより約60 liter/hrの能力が得られた．

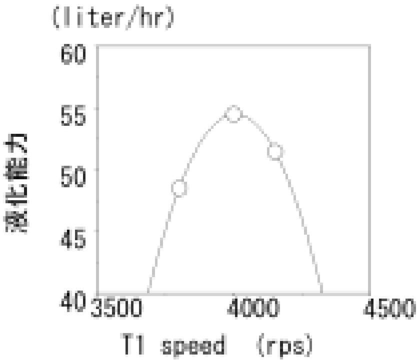


Fig. 6 液化能力のタービン回転数依存性。

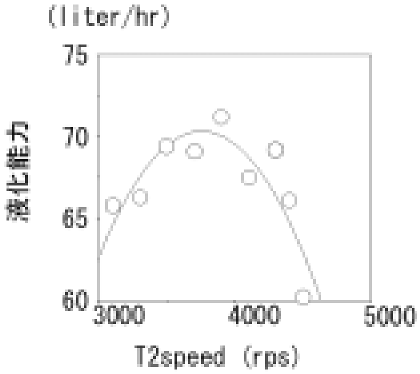


Fig. 7 液化能力のタービン回転数依存性。

次に，液体窒素熱交換器の温度の調整を行った．結果を Fig. 8に示す．液体窒素熱交換器の温度は初期設定の88 Kでは61 liter/hrの液化能力が得られ，設定温度を下げるとともに液化能力は向上し，85 Kでは67 liter/hrの液化能力を示した．さらに設定温度を下げても83 Kでは鈍化し，81 Kでは変化しなくなった．液体窒素の消費量とのバランスを考えて,液体窒素熱交換器温度の設定は85 Kとした．

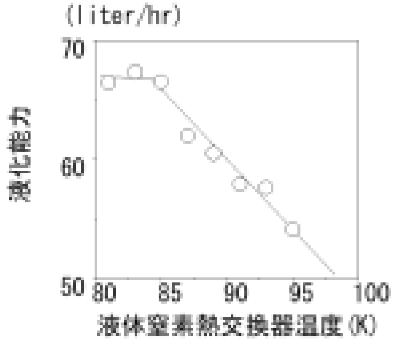


Fig. 8 液化能力の液体窒素熱交換器温度 依存性。
液化機に入ったヘリウムガスを液体窒素で冷却するための熱交換器。

4．　再調整

液体窒素熱交換器温度の設定後，再度タービン回転数の調整を行なった．

高温側タービンT1の調整を Fig. 9に示す．3500 rps付近が最大となり70 liter/hrを示した．低温側タービンT2の調整を Fig. 10に示す．3300 rps　4300 rpsでは70 liter/hrを示し4500 rpsでは60 liter/hrに低下した．3200 rps以下に設定しても回転は3200 rpsより下がらなかった．

この調整の結果，液化能力が向上し，内部精製運転時に約70 liter/hrの液化能力を得た．

5．　液化用圧縮機の高圧安全装置による緊急停止対策

液化用圧縮機の吐出ガスはタービンの駆動ガス，液化されるガスと内部精製器の動作ガスに使用する．内部精製器が不純ガスで汚れた場合に温度を上げて再生を行うが，その時に一時的に大量のガスを使用する．この時に液化用圧縮機の能力を超えると，圧力

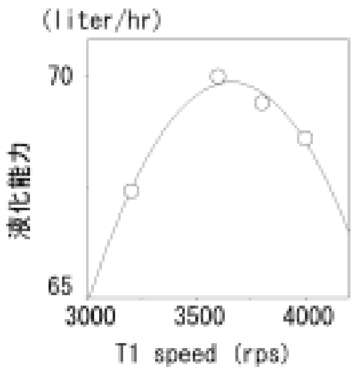


Fig. 9 液化能力のタービン回転数依存性。

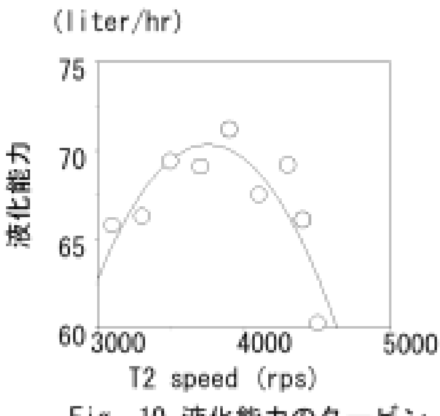


Fig. 10 液化能力のタービン回転数依存性。

が不安定となり，液化用圧縮機の高圧安全装置による緊急停止が発生する．

再度この問題が発生した．そこで，液化用圧縮機の吐出圧を下げるために，液化用圧縮機の吐出圧と液化能力の関係を調べた．その結果を Fig. 11に示す．

約0.92 Mpa (abs) 付近より低圧側では液化能力は一次的に低下し，高圧側はほぼ一定となった．このため液化用圧縮機の吐出圧は0.93 Mpa (abs)に設定した．

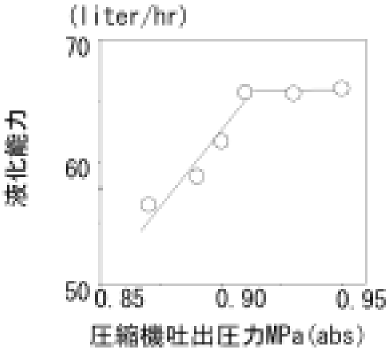


Fig. 11 液化能力の圧縮機吐出圧力依存性。

6. 安定化と最大液化能力

次に，内部精製器の再生時の圧力変動の原因を考えてみた．

前項で述べた内部精製器の流量を減らすことにより，内部精製器の再生時に液化用圧縮機の吐出圧が安定すると考えて調整を行った．パージ（固化した不純ガスを再生時に昇温して溶かし，ヘリウムガスで掃除する動作）流量を減らし過ぎると精製時間が短くなり精製能力が減少した．精製能力に影響を与えない流量に調整することにより液化用圧縮機の吐出圧の変動が小さくなり安定した(Fig. 12) ．

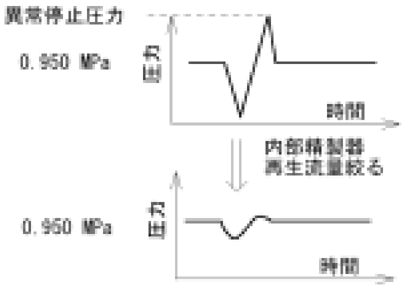


Fig. 12 内部精製再生時の液化用圧縮機吐出a圧力変動。

再度タービン入口弁開度の調整を行い最大液化能力を調べた．その結果を Fig. 13に示す．

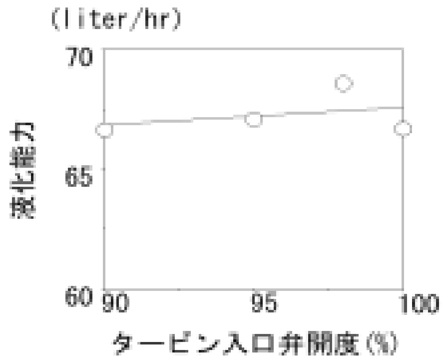


Fig. 13 調整後の液化能力のタービン入口弁開度依存性。

内部精製器のパージ流量の調整によりピークが無くなった．そこで，タービン入口弁開度100%での液化用圧縮機の吐出圧と液化能力を調べた．その結果を Fig. 14に示す．

0.95 Mpa (abs)では70 liter/hr，0.96 Mpa (abs)では75 liter/hrを示した．0.96 Mpa (abs) の時には液化用圧縮機の吐出圧は圧縮機本体の圧力計で上限値の1 Mpa (abs)となり，この値がこのシステムの最大液化能力であると考えられる．

最大液化能力の内部精製時75 liter/hrを確認した．また，0.93 Mpa (abs) 時には内部精製時70 liter/hr，純ガス運転では73 liter/hrを確認した．

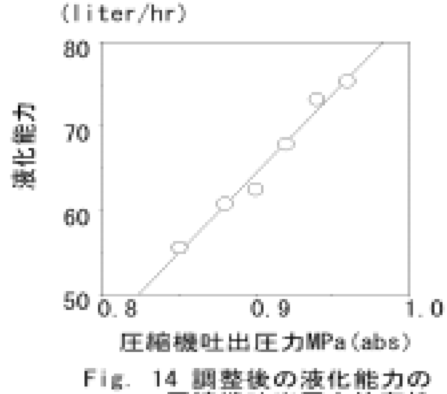


Fig. 14 調整後の液化能力の圧縮機吐出圧力依存性。

7. まとめ

ヘリウム液化機の能力を最大限引き出そうとすると，圧力変動の要素のある場合には液化用圧縮機の吐出圧が変動しその影響で吐出圧力が上限を超えて緊急停止を引き起こした．この対策には，内部精製器の各流量の最適値を探す必要があり，手動バルブの開度により微調整を行った．その結果，設計能力が引きだせることを確認するとともに，動作の安定を確保した上で液化能力を向上させることが出来た．

この液化機の最大能力は内部精製時に75 liter/hrであることが確認出来た。この値は純ガス運転では80 liter/hr近くなると考えられ，この液化機の熱交換器の設計が80 liter/hrであることから，ほぼ限界の能力を確認出来た．

現在は,液化用圧縮機の吐出圧を0.91～0.93 Mpa (abs) に設定して,安定した状態で内部精製運転を行い60～65 liter/hrの運転を行なっている．（注２）

（注1）ヘリウム液化機の能力は，99.999％のヘリウムガスを原料とする純ガス運転に対する能力と，液体ヘリウムを実験に使用して蒸発ガスを回収し，不純物として空気を含む不純ガスを液化機内で精製しながら原料ガスとする内部精製運転に対する能力の2種類がある．一般的に内部精製運転を行なった時には純ガス運転より1割程度液化能力が低下する．原料のヘリウムガス純度が悪い場合には液化能力はさらに低下する．今回は回収ヘリウムガスの純度が99.8%以上の時に測定を行なった．

（注２）内部精製時の液化能力は，原料ヘリウムガス純度の影響を受ける．

“ セレンディピティー ” の真意

True Meaning of “Serendipity”

原　公彦
京都大学低温物質科学研究センター
Kimihiko Hara
Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

セレンディピティー (Serendipity) という言葉は，直接この語を表題とする本が出版されている[1,2]など, 特に化学者の間では市民権を得ているようである．現在のオックスフォード英語辞典（1989年第二版）によると「偶然と賢明さに助けられて，探し求めていたものでない良いものを見つける天賦の才能」とある．

もともとこれは造語で，その語源を調べてみると面白い．1974 年，英国の著述家 Horace Walpole が友人の英国領事に送った手紙の中で “The Three Princes of Serendip” というお伽話を引用して使われたことに由来するとされている．Serendip というのはセイロン（現在のスリランカ）の古称である．スリランカ大使館の人によるとこれはスリランカでは誰もが知っているお伽話だということである．探してもらったところが，何故かスリランカには出版されたものが見つからないという返事が返ってきたのは意外だった．1557 年イタリアで出版されたもの[3]が原本として引用されている．1964 年に原著を踏まえているが大胆に子供向きに手を加えたとされる英語版が出ている[4]．勿論絶版となっている。数年前私はその古本を入手した（文末の挿し絵）．結構高い値がついていた．読んでみる限りでは, “ 注意深く観察しているといろいろなことが推察できるものだ ”という位のことであった．さらにその後に続く，王子の冒険の話を読んでみても天賦の才能を３人の王子が持っていたということを読み取るには困難なように思われた．

1965 年に T. G. Remer という人が この語の持つリズムと魅力にとりつかれて，原典の英訳と合わせて “Serendipity and the Three Princes” [5]という本を出版し，その中でセレンディピティーを次のように定義付けている.「研究者は問題に対する解答，あるいは仮説に対する証明を求めて研究を行う．偶然に恵まれて目的を達する場合もあろうが，それはたまたま掘り出し物が出てきたとしても，それを即座に認識する心の準備，条件付けができていたからである．研究の全過程において，ゴールに達するための手がかりはないかと油断なく見張り続けていたからである．かすかな手がかりでも抜かり無くそれに気付くには勿論高い知性が必要であろう．しかし，ある問題の解決を目指して探究を続けている研究者が，全く別の発見をなし得るためには，より高度の何ものかがなければならない．この高度の知性こそ Walpole が語った “accidental sgacity” であり “serendipity” に他ならない．これは洞察,天啓，ひらめき，霊感などとも表現されてきたものである．この捕らえ所のないものこそが天賦の才に恵まれた研究者の精神をより高い次元の認識状態に飛躍させるのである.」どうもここで「高度の知性」,「天賦の才」が強調されるようになったようである．

「高度の知性」,「天賦の才」などと言われると，とても自分には無縁のことと尻込みする人も多い

ことと思う．しかしながら,「狙い定めて研究を続けていた所，予期しない現象や結果に遭遇し予想外の発見や発展をみて，達成できた」という人は多いと思う．このことを R. M. Roberts [1] は “擬セレンディピティー” という言葉を使って，真のセレンディピティーと区別している。言葉は生きているもので，使っていく内に変化していくものであり，また，多く使われる言葉ほど変化するのも常である．Serendipity が擬セレンディピティーを意味するものとなっても良いのかも知れない．ただ，多くの人は Roberts のいう“擬セレンディピティー” という意味でセレンディピティーと言っているようである．

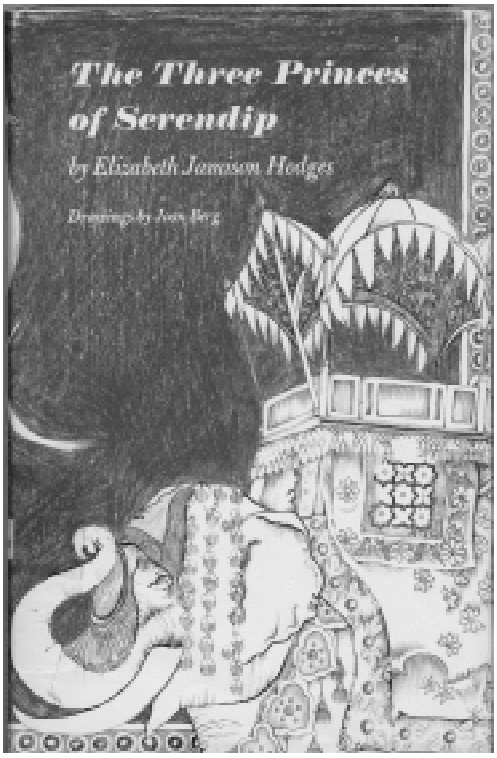
科学の発展はなかなか予測し難いものである．最も面白い科学は未知の領域で見つかるものだ．ところが科学研究費などの研究計画調書を書く時は現在の知識に基づいて書くのであって，未知の知識に基づくわけにはいかないのは事実である．しかし，研究の新しい展開は，セレンディピティー的であれ計画的であれ，重要なこととして強調したいのは，背景としての知性あるいは基礎的な知識の累積である．また，コンピューターの発展に伴う計測測定さらに解析の自動化は研究者の単純作業から解放してくれた反面，セレンディピティーを発揮する機会を狭めることになったかも知れない．

私は研究室が本部構内にあり，昼食は中央生協食堂を利用することが多く，食事をしながら工学部の先生と話をする機会に恵まれた．材料工学の小岩昌宏先生（名誉教授）もそのお一人で，このことに大変興味を持っておられ，多くの事をご教示いただいた [6].

私は理学部（理学研究科）化学教室には 1962 年から実に 40 年間お世話になった．高圧，超高圧を用いた物理化学の分野において，真擬を問わずセレンディピティーの夢を追って実験研究に携わってきた.その間液体窒素を使った実験を行わなかった訳ではないが，低温，極低温を標榜した研究は行っていない．2002 年４月，それまでの機器分析センターと極低温研究室が改組となって低温物質研究センターが発足した．低温科学と物質科学の研究センターである．私は物質科学の研究部門のメンバーとして加わった．ともあれ，人との出会いこそ人生の最大のセレンディピティーであったと思っている．この３月末で停年となった．短い期間であったが，最後に，本センターのスタッフ，協議委員，運営委員など関係諸氏のご協力に感謝すると共に，これからの発展を願うばかりである．

参考文献

[1] R. M. Roberts, “Serendipity ; Additional Discoveries in Science”, John Wiley & Sons, Inc., (1989) (安藤訳「セレンディピティー　思いがけない発明・発見のドラマ」化学同人（1993）)
[2] G. シャピロ著，新関訳「創造的発見と偶然　　科学におけるセレンディピティー」東京化学同人（1993）
[3] “Peregrinaggio di tre figlioli del re di Serendippo” (1557)
[4] E. J. Hodges, “The Three Princes of Serendip”, Atheneum, New York (1964).
[5] T. G. Remer, “Serendipity and the Three Princes”, University of Oklahoma Press (1965).
[6] 小岩昌宏，京都大学工学部報，21 巻，４月（1994）



“The Three Princes of Serendip”(1964)

寒剤の安定供給

Steady Supply of Cryogens

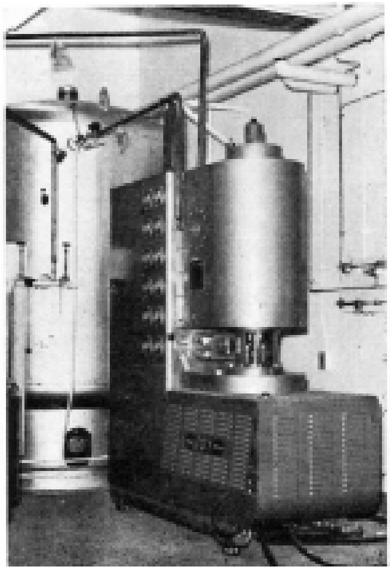
西下博紹
低温物質科学研究センター
Hirotsugu Nishishita
Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

平成 14 年４月に，低温物質科学研究センター発足に伴い，寒剤の供給は一段と安定的なものになってきた．さかのぼること当センターの寒剤供給施設の前身，旧理学部極低温研究室は京都大学全学の共同施設として，昭和 39 年に設立され，液体窒素，液体水素，液体ヘリウムを製造しその寒剤を全学に供給してきた．現在製造している寒剤は液体ヘリウムだけであるが，当初は液体窒素及び液体水素も製造していた．私が極低温研究室に加わったのは昭和 40 年のことで，それからもう 38 年間あまりになる．

窒素液化機は図 1 にあるようにアメリカの工作機械メーカの JOY という液化機で, 国内大手の商事会社が納入したものだった． 液化能力は毎時 15 立（リットル）であったが当初から安定性に欠けた液化機で，関係者が期待していた長期連続液化運転ができず，また取扱説明書も不備な箇所が多く保守にも手のかかる代物だった． 特に断熱材は，粉末状断熱材（パーライト）が充填してあり，保守時にこれを取出すと,液化室全体が粉末でまっ白によごれ（当然ながら防塵マスク，メガネ着用）大変な作業だった．後に，少々の断熱性能低下を犠牲にしてでも，粒状の発砲スチロールをマクラ状の布袋に入れ断熱材として置き換えた． この窒素液化機は, まず液体空気を発生させ精留塔で各々のガスの沸点を利用してガス分離し，酸素をはじめ不要なガスをウエストガスとして大気放出し必要とする液体窒素を連続的に取出すというシステムになっていた．モニター用の計器類が 20 個ばかりあり， ただ１個の計器を残して他の計器は正常値を指示していたが，この１個のウエストガス用の計器だけは，いつも正常値の範囲には入っていたものの正常値の下限を指示しているのが常だった．当時の運営委員会では，液化機自体が珍しいこともあり，液化機に非常に興味を持っておられた委員が多く，この現象について大変おかしいではないかという話がでた．一度納入業者に見解を聞こうということになり，技術者が点検方来室した． そこで我々委員会の一致した見解は以下の通りであった．すなわちこの液化機のシステム構造上，ウエストガスというからには運転開始時にはもっと多量に大気放出されて，ウエストガス指示用計器は正常値の上限近くを指示すべきで, １週間， ２週間と連続運転すると, 大なり小なりガス流路が詰まってくるからその頃にウエストガス量が徐々に低下してくるのであって, 液化直後から低い値を示すのはおかしいのではないかとの意見だった．これに対し技術者は，大変な自信を持って,「そんなことはありません．ウエストガスが低めというのはそれだけ， この液化機の効率が良く非常に優れた液化機である」と反論していた．しかし連続運転ができていないので，結局は系の一部にあるキャピラリーというコイル状銅管をインピーダンスの低いものにするよう提案され（というより運営委員会として改善命令)，早々そのように手直しさせてからは１週間，２週間はも

とより最長１ヶ月強の連続運転ができるようになり，その後液体窒素の安定供給が出来るようになった．

やがて液体窒素の需要量も増加の一途をたどり，窒素液化機の老朽化にも伴って液体窒素は全量購入するようになった． ただ困ったことは構内道路両側に車や大型バイクなどに駐車されて，液体窒素タンクローリ車がセンターまで進入できないことが常で，邪魔になっている車のずらし移動に教職員や学生に応援を頼むことになった． やっとセンターに到着して液体窒素受入作業完了後，出構時には又別の車が邪魔してローリ車が出構できず再度人集めするということが度々あった． しかし京都大学北部構内交通委員会が立ち上がってからは交通事情がよくなった．それでも液体窒素納入業者は不安で（タンクローリ車運転手の仲間では，構内交通事情が悪く京大の極低温研究室はいやがっていた），構内指定方向で入退場できないときを想定して，一方通行道逆行許可証なるものを携帯させて欲しい旨の強い要望があり，水戸黄門様よろしく「これが目に入らぬか」ならぬ北部構内交通委員会発行の逆行許可証を貸与した． しかし数回，対向車に「控えおろう」しただけで構内交通事情も一段とよくなったようで，指定方向で入退場できるようになり，印籠ならぬこの逆行許可証は幸いにも早晩返却された．



水素液化機は図２に示した三菱電機製で液化能力は毎時８立だった．なにせ水素は可燃性ガスなので，その取扱いには神経をとがらせずにはいられなかった．これはヘリウムガス圧縮機でヘリウムガスを 15 気圧まで圧縮し，圧縮されたヘリウムガスは冷却水を用いて冷却された後，液化機本体に導かれて液体窒素で予冷され熱交換器を通る．そのあと２機のピストン式断熱膨張機を稼動させてエネルギーを失い自分自身の温度が下がる． 温度と圧力が下がったヘリウムガスは熱交換器で後からくる高圧側のラインのヘリウムガスを冷やしながら低圧側のラインを通って圧縮機の吸入側に戻る． この閉回路の行程を繰り返し即ちヘリウムガス冷凍機として働かせ，やがて水素ガス液化温度に達したところで，液化機内蔵の断熱真空容器内に収まっている熱交換器のまわりにほぼ大気圧まで減圧された水素ガスを導入して水素ガス雰囲気を作り，凝縮液化させるシステムであった．そのため，水素ガスを直接圧縮させて液化する方式でなかったので安全性はあった．

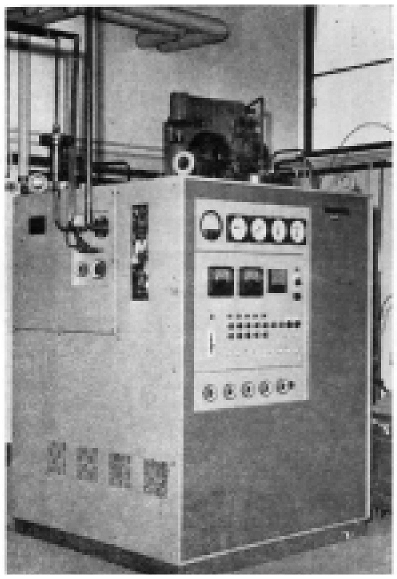


図２　水素液化機.　　三菱電機株式会社製　UL-80H [1].

液体水素の供給は毎月１回で，水素液化室は現在のヘリウムガス回収圧縮気室に設置されていた．毎月１回の液化運転日は気をひきしめていた． 天井は軽量スレート葺きになっていて水素液化室内

を強制換気するよう強力な換気扇が設けられていた． 液化当日は運転終了まで液化機の側を離れず事故防止に努めていたが，冬季の液化運転供給日は厚着をしていても寒く，まさに看板どおり極低温研究室となった． 水素が液化し，液化機内蔵の断熱容器に溜まっていく様子は，液化機のトップフランジに取りつけられていたサイトグラスから容易に眺めることが出来た．適当に溜まったところで実験用ガラスデユアーに汲出しを始めるのだが，供給を受ける利用者も歯をがたがた振るわせながらガラスデユアーのスリットを通して溜まっていく液体水素レベルをそれこそ凍りついたような目で追っていた． この月１回恒例の供給が終わり，液化機運転終了後にとる暖はなによりのご馳走だった．この水素液化機は，後述の ADL 社製ヘリウム液化機をコピーしたようなもので，ピストン式断熱膨張機の回転の安定性にやや不安があったが，幸いにも国産でもあり，実際この液化機に主として関わった設計技術者が事あるごとに来室し対処したので早期に立ち上げることが出来た． 後年，液体水素の需要が無くなってからは，老朽化に伴い廃棄するまで液体ヘリウム液化機として転用して活用した．

初期のヘリウム液化機は図 3 に示した米国 ADL 社のコリンズ式ヘリウム液化機で，液化能力は毎時４立だった．当時の液化機はなにかと手入れが必要であったため，このヘリウム液化機にはしっかりしたマニュアルが備わっていた．初めてのオーバホールが必要となったとき，前述の通り液化機自体が珍しいこともあり，興味を持っている運営委員会メンバーに声をかけ参集されてから，医学部の公開手術よろしくオーバホールにとりかかった．液化機に内蔵されている水圧式リフトで本体熱交換器を吊り上げて取出したとき，一同「ウオー」と声を出して興味深く見ておられたのがついこの間のように思い出される．この液化能力毎時４立の液化機で，現在のようにヘリウム貯蔵容器に供給するのではなく，容量数立の実験用ガラスデユアーに直接供給を始めた．その後，数年でヘリウム利用者が急増し，液化機の液化能力不足で希望者全員に供給出来ないようになってきた．こうなると供給する研究室に優先順位を付けるわけにもいかず，とりあえず供給を受ける希望日の前日午後４時に液化室に集まりジャンケンで優先順位を決めるということになったが，それはそれはもう「今のチョキは後出しや」なんとかこの上もなく騒々しいものだった． その内. 強運者がいたとみえていつも優先順位の上位者が現れ「ジャンケンではなくアミダクジにして欲しい」との要望が出て（多分ジャンケンの弱かった人でしょう），液体ヘリウムの分配に運営委員会で検討の上，要望を取り入れアミダクジで決めることになった．前述通り午後４時に集合してくじを始めたが，静かになるのはアミダクジのクランクをたどる間だけで，結果がわかると合格発表よろしく一喜一憂していた． その後，昭和 45 年に特別設備費が認められこの液化機を改造し，液化能力毎時４立から８立に増強した．この改造は２機あるピストン式膨張機関の内の１機をガス処理量のより大きい機関に取り換えることであったが，このことによりヘリウムガス圧縮機が容量不足になるためこのままでは稼動できず，前述の水素液化機用のヘリウムガス圧縮機を転用しヘリウム液化運転にこぎつけた． 幸いにも期待通り， 液化能力毎時８立が確保され一息付くことが出来た．しかし，液体ヘリウムの需要は相変わらず年々増加の一途をたどった． そしてこの頃までには春日井昇氏（現 低温物質科学研究センター助手）が極低温研究室のス

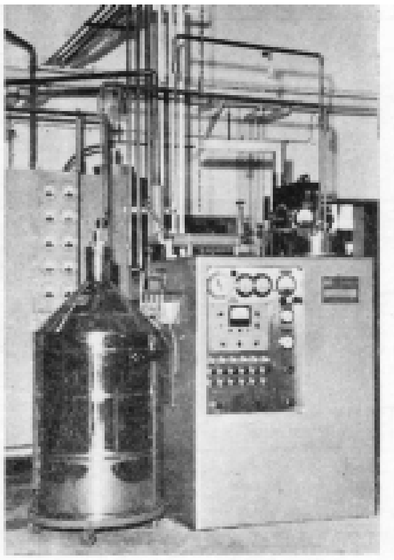


図 3　ヘリウム液化機　ADL 社製
コリンズ式モデル 100 [1].

タッフとして加わった.

昭和 51 年，このコリンズ式ヘリウム液化機が老朽化したのでその更新を目指した概算要求特別設備でヘリウム液化装置が認められ，図 4 の写真に示した英国 BOC 社のヘリウム液化機ターボクールが設置された.　この時，建物が現在のように南側の道路一杯まで増築された.　前述のコリンズ式ヘリウム液化機は純ガス 99.995 パーセント以上のガスしか運転できず，各研究室から回収された不純ヘリウムガスは，専用の外部ヘリウムガス精製機で精製してから液化機を運転する方式だった．それに対してこの BOC 社のヘリウム液化機は，この頃既に主流になっていた新方式で，不純ヘリウムガスでも液化運転できるように，液化機の内部にヘリウムガス精製機が組み込まれた自動精製器付液化機であった.　液化能力は純ガス使用で毎時 30 立，不純ガス使用では毎時 20 立であった.（この内部精製器を使用すると，発生した冷媒の一部を精製器へ供給するため実効的な液化能力が低下する.）　寒冷生成はピストン式膨張エンジンではなくタービンを回してエネルギーを失い自ら温度が下がるいわゆるタービン方式だった.　しかし，ヘリウムガス圧縮機は BOC 社選択により英国 BROOM WADE 社製で，相変わらず昔ながらのレシプロカル（往復動）型のものだった.　液化機本体自体は，ほぼ満足のいくものだったが，この圧縮機は空気圧縮機をベースにしたものでガスの性状から，ヘリウムガス圧縮機ではより高い圧縮熱を生じ，ピストン O リングが熱に耐えきれずガス漏れしてガスシールの役目をなさず改善しなければならなかった.　このためピストン上部を水で冷やす水冷ジャケットを新たに設け，なんとかヘリウムガス圧縮機として使用できるようになった．しかしレシプロカル（往復動）型は大なり小なり故障の発生率が高く，特に弁部分の故障が多く厄介であった．やがてこの液化機でも，尚毎年液体ヘリウムの需要が増えつづけるため，又老朽化も手伝って 100 パーセントの供給に支障をきたすようになり始めた.　この頃からは大塚晃弘氏（現 低温物質科学センター助手）も極低温研究室のスタッフに加わった.

平成６年３月にヘリウム液化機を更新することになった.　この３代目の更新されたヘリウム液化機及びヘリウムガス圧縮機は共に神戸製鋼製で，間もなく維持費が切れる平成 16 年３月現在も極めて快調に稼動している.　液化能力は不純ガス使用で公称毎時 150 立だが実質 170 立前後である.　液体ヘリウム貯槽は 3000 立を設置している.　この液化機もタービン方式で内部精製器付である.　液化用ヘリウムガス圧縮機は従来から設置されてきたレシプロカル型ではなく時流に合ったスクリュー型である.　このスクリュー型圧縮機はお互い擦り合うような部分が少なくデリケートな弁部分がないので故障は殆ど無い.　現に圧縮機はこれまで故障を起こしておらず，真に喜ばしいことである．ただし内部精製器については，第三段熱交換器が内部破壊するという大事故を平成 10 年に起こした．調査の結果，設計ミスが指摘されているが，同様の構造をしている第二段熱交換器は改造なしに使っているので，故障の不安はいつも抱えている.



図 4　ヘリウム液化機．英国 BOC 社製モデル ターボクール．左から順に：バッファータンク，ベアリングガスタンク，液化機本体と操作盤，液体ヘリウム貯槽．この部屋は現在，液体ヘリウムベッセルの置き場として使われている.

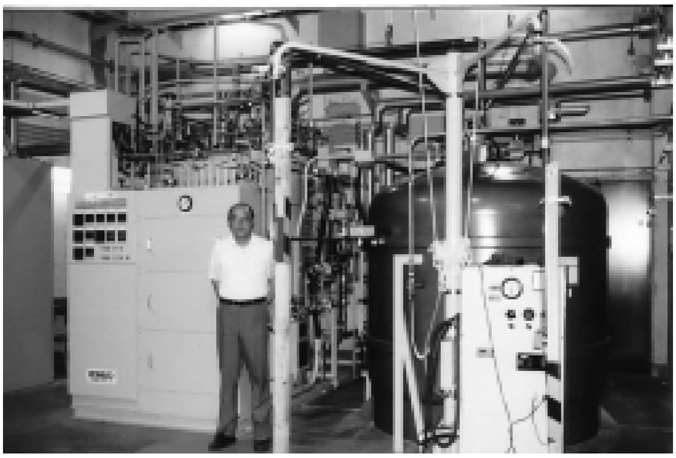


図 5　神戸製鋼製ヘリウム液化機 HL-150P と筆者．左手の操作盤の後方にあるのが液化機本体。右手は液体ヘリウム貯槽.

さて神戸製鋼製のヘリウム液化機も更新の時期が近づき，また低温物質科学研究センターが設立されるに伴い，補正予算で平成 15 年，新規にヘリウム液化機が増設された．初期調整最適化後平成 15 年６月にはフル稼働が可能となり，液体ヘリウムの供給能力は大幅に増加した．このヘリウム液化機はスイスの LINDE 社製でタービン方式内部精製器付き TCF-200 型である． 液化能力は不純ガス使用で公称毎時 250 立だが実質約 270 立である． 液化用ヘリウムガス圧縮機は前川製作所製でスクリュー型である． 液体ヘリウム貯槽は 6000 立を設置している． この液化機のシステム全体がモニター出来るようパソコンに取りこみ集中管理している． この液化機を設置するにあたり有りがたかったことは，時期を同じくしてセンター西側にある馬術クラブの馬糞置場と馬舎が移設されることになり， 液化機関連機器設備をセンター西側に若干拡張して設置できたことだ．又，これまで馬糞置場



図 6　新しいヘリウム液化機. LINDE 社製モデル TCF-200.

からの臭いが西風と共に容赦なく入ってきたり，靴下の上からでも吸血する強靭な蚊が何処からともなく進入したりで，蚊取りマットは欠かせなかった．タンクローリからの液体窒素受入立会いのとき， この馬糞を近郊農家から時々取りに来ていたのを見受けたのだが,「大変良い肥料になり全く素晴らしい野菜が出来るのですよ」という農家の人の話にローリ運転手も「それじゃあ盆栽の肥料に貰っていこう」と袋に詰めてお土産に持ち帰っていた．後年私も盆栽作りの真似事宜しく数鉢育てていたので，馬糞のことを思いだし一度肥料を作ろうと吉田山の落ち葉，米糠，当の馬糞をゴミ袋に入れて発酵させ肥料を作った． この出来あがった肥料をお気に入りの３色咲きさつき鉢にも施したが,肥料が効きはじめた頃，葉はどんどん大きくなり樹形は崩れるわ，盆栽の大敵，大葉になるわで大失敗作品になってしまった． 液体窒素ならぬ窒素肥料成分が多く葉の成長に抜群に良いことが後に

わかったが後の祭になってしまった．

さて，施設設立以来念願だった寒剤の安定供給という面で，ヘリウム液化機もデュアルに設置され，大量の液体ヘリウムが供給できるシステムに移行できた今日の状況は，ジャンケンやアミダクジ時代の寒剤利用者にとっては夢のまた夢のようなことだろう．

低温物質科学研究センター（旧理学部極低温研究室）は高圧ガス保安法（旧高圧ガス取締法）に基づき，法規制を受けた第一種製造事業所である（図 7）．退官するにあたり，この低温物質科学研究センターが全学への液体ヘリウム，液体窒素の安定供給を続けると共に，保安に鑑み従来通り事故のないよう運営され，ますます充実，発展していくことを切に期待しています．

[1]　「京都大学極低温研究室」(1965).



図 7　現在の低温物質科学研究センター棟

私と LTM センター，そして極低温電子顕微鏡
My Research in LTM Center using Cryo-Electron Microscopes

光岡薫
京都大学低温物質科学研究センター
K. Mitsuoka
Research Center for Low Temperature and Materials Sciecnces, Kyoto University

私は, 平成 14 年度の低温物質科学研究センター発足に伴い, 理学研究科生物物理学教室の助手から, センターの助教授に着任しました．以来，短い期間ではありましたが，センターの専任教官の一人として, 皆様の協力の下, なんとか研究を続けてくることができました. 特に昨年のノーベル化学賞は, 私が共同研究していた Peter Agre 教授が受賞し，私が現在も立体構造研究を行っているアクアポーリンという水を選択的に通す膜タンパク質も有名になりました．この機会に，より一層の研究の発展を遂げられるよう，努力していきたいと思っております.

私事で恐縮ですが, 平成 16 年 4 月より産業技術総合研究所がバイオ産業情報化コンソーシアムと共同して設立した生物情報解析研究センターに，主任研究員として移動することになっております．もちろん，京都大学は研究を行うのに最高の環境なのですが，私は自分のいい加減な性格から，一つのところに長くいると研究に対する緊張感が維持できない傾向があり，研究の発展のためには，今の機会に移動し小さな研究グループを率いるようにするのが望ましいと思っております．京都大学には生物物理学教室での助手時代も含めると 6 年 5 ヶ月もお世話になりました.

東京大学大学院理学系研究科で博士課程を修了し，ポスドク（リサーチアソシエイト）として，けいはんな学研都市にある松下電器産業（株）国際研へ就職以来，私は京都府に住んでおりますので, 京都府には 10 年間お世話になったことになります. 最初にこちらに来る時には, こんなに長く住むことになるとは思っていませんでしたが, 良い研究環境のため離れがたく, 気が付けば 20 世紀を過ぎて, かなり経っていました．京都大学を離れるのに際して，私と LTM センターの関わりをお話ししたいと思っているのですが，そのためには松下電器入社の頃から話を始めることになります.

東京大学では若林健之教授（現帝京大学）の下で電子顕微鏡を用いた筋肉の構造解析を行っていました．当時，私が生体高分子の高分解能構造解析の第一人者と認識していました現理学研究科の藤吉好則教授に，松下電器国際研で新たに持つグループに参加して欲しいと声をかけて頂き，そのグループで研究することとなったのが，極低温電子顕微鏡との出会いとなります.

極低温電子顕微鏡とは，液体ヘリウムで試料を冷却できる試料ステージを持つ電子顕微鏡で，現在のセンター長である水崎先生や生物物理学教室の山岸先生の協力の下，藤吉好則教授を中心に開発され，京都大学旧極低温研究室の建物に隣接する形で最初に設置されました．この試作機とも言うべき極低温電子顕微鏡を，第一世代と我々は呼んでいます．そして，その開発をふまえて実用的なモデルである第二世代の極低温電子顕微鏡が蛋白工学研究所（現生物分子工学研究所）に設置されて，膜タンパク質の二次元結晶から高分解能のデータが安定して得られはじめていたのが，私が藤吉グループに入ったときの状況でした.

その第二世代に対し，松下電器国際研に入った極低温電子顕微鏡は第三世代で，熱電界放出型の電子銃を持つもので，これにより特に傾斜像から安定して良いデータを得られるようになりました．また，この電子顕微鏡はスロースキャン CCD カメラも持っており，これは効率よく高分解能電子回折を得るのに大変有効でした．これにより，蛋白工学研究所の木村能章さんとも協力し，バクテリオロドプシンという光のエネルギーを用いて水素イオンを細胞の内から外へ輸送する膜タンパク質の構造を 3Å 分解能で解析することができました[1]．ただ，バクテリオロドプシンは天然で二次元結晶を作っており，既に電子顕微鏡による 3.5Å 分解能の構造解析から原子モデルが提出されていました．

そのバクテリオロドプシンの研究が順調に進んでいた頃，Johns Hopkins 大学の Peter Agre 教授が発見したヒトの赤血球に大量に存在する水チャネル，アクアポーリン１の二次元結晶が，Basel 大学の Andreas Engel 教授の下で研究を行っていた Thomas Walz（現在は Harvard 大学医学部）により作製されていました．そして，極低温電子顕微鏡を使用した共同研究を開始することができ，3.8Å という分解能の構造解析から原子モデルを提案することができました[2]．この原子モデルは，水の選択性のメカニズムやアクアポーリン１が水素イオンを通さない理由が良く説明できるものでしたので，その構造と機能の関係の解明が，昨年度の Peter Agre 教授のノーベル賞に貢献したと思っております．

アクアポーリン１の研究中に，藤吉に続いて私も京大に移って，京大にも第三世代極低温電子顕微鏡が導入されました．現在の低温物質科学研究センターには，二台の極低温電子顕微鏡が設置されており，海外から共同研究者が顕微鏡を使用に来たときにも，もう一台を使用できる環境となっています．また，一方の電子顕微鏡は自動試料トランスファー装置が付いており，極低温電子顕微鏡の扱いに慣れていない人でも，安全に使用できるよう改良されており，我々はこれを第 3.5 世代と呼んでいます．

第４世代は，これにエネルギーフィルターを加えたもので，理化学研究所播磨研究所と私が移動する生物情報解析研究センターで稼働しています．これまでの電子顕微鏡は加速電圧が 300kV なので，鏡体のサイズが大きく天井の高い大きな部屋が必要です．そこで，より小さくできる加速電圧 200kV に改良した第５世代を現在開発中です. LTM センターが移る予定の工学部跡地に設置したいと考えていますので，早いタイミングでの跡地の使用開始実現に向けて，皆様の協力をよろしくお願い致します．

また研究の方は，アクアポーリン１に引き続いて，脳に多く発現しているアクアポーリン４の構造を，昆虫細胞を用いて発現した膜タンパク質を用いて，最近得ることができました．そのアクアポーリン４の構造解析を終えたタイミングで移動できることは, 幸運だったと思っています. これからは, この研究を発展させて，昆虫細胞を用いていろいろなアクアポーリンを大量発現して，極低温電子顕微鏡により結晶構造解析していきます．また，最近は単粒子解析という，結晶を作らずに生体高分子を電子顕微鏡により直接像観察することで構造解析ができる方法が，非常に速いスピードで発展していっています．第四世代極低温電子顕微鏡が持つエネルギーフィルターは，単粒子解析で行う分子の向き決定に有利であると考えられており，この方向にも研究を発展させていきたいと思っています．

このように，極低温電子顕微鏡という研究装置の開発と，実際の膜タンパク質の構造解析を平行して我々は研究を進めてきました．この両輪がバランス良く回っていくことが，良い結果を得るのに不可欠だと思っています．LTM センターも，寒剤供給や共通機器という支援部門と，研究部門という両輪を持ちますが，これからは，この二つの部門の仕事を協調させていくことが，センターの発展のために欠かせないと思います．

最後に藤吉好則教授を始め，すべての共同研究者の皆様と，短い期間ではありましたたが，大変お

世話になった LTM センターの皆様に深く感謝したいと思います．LTM センターのますますの発展を期待しています．

参考文献

[1] Y. Kimura, D. G. Vassylyev, A. Miyazawa, A. Kidera, M. Matsushima, K. Mitsuoka, K. Murata, T. Hirai, and Y. Fujiyoshi, *Nature* **389**, 206-201 (1997).

[2] K. Murata, K. Mitsuoka, T. Hirai, T. Walz, P. Agre, J. B. Heymann, A. Engel, and Y. Fujiyoshi, *Nature* **407**, 599-605 (2000).

短　　　信

以下の記事が 2004 年６月 19 日付の朝日新聞の夕刊に掲載されました

立体元素周期表が隠れた人気に　京大教授が考案



ペン立てにもなる立体周期表
エレメンタッチ

化学の試験では避けて通れない元素の周期表を立体にした商品が，人気を呼んで．平面だと不連続だった周期表がひと続きになり， 元素が化合物になったときの性質も分かりやすい．考案した京都大大学院理学研究科の前野悦輝教授（低温物理学）は「周期表の地球儀」と呼んでいる．

商品名はエレメンタッチ．「元素（エレメント）に触れる（タッチ)」からとった．超伝導物質をつくるため様々な元素を扱う過程で，前野教授が 01 年６月に考案．02 年に意匠登録された．

112 種類ある元素を，水素から原子番号順に三重の円筒（高さ約 13 センチ）の表面にらせん状に並べた． イオンの性質が似ているカルシウムとカドミウムは，従来の表では離れていたが，立体周期表では同じ縦の列になるなど，化合物の性質が理解しやすい．

大阪の雑貨販売業者が商品化した． ペン立てとしても使える． 03 年２月の発売以来，京大生協や東京に本店がある教育雑貨店，東京の日本科学未来館などで約 2000 個売れた．値段は扱う所で異なるが，１個 1000 円前後．同生協によると，キャンパスを見学に来た修学旅行生らが買っていくほか，高校の化学の教材として注文もある．

前野教授の研究室のウェブサイトから型紙をダウンロードできる．

http://www.ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/elementouch/index.html

「従来の周期表は世界地図で，エレメンタッチは地球儀と考えると分かりやすい．家に置いてもらって科学を身近に感じてもらえれば」と前野教授は話している．

2004年６月19日付　朝日新聞　Web 版より引用

低温物質科学研究センターセミナー報告

日時：2004 年 4 月 8 日（木）　午後 4 時～5 時 30 分

場所：理学研究科 5 号館　物理学教室 439 号室

講師：Dr. F. Caupin

所属：Laboratoire de Physique Statistique de l'Ecole Normale Superieure, Paris, France

題目：Search for homogeneous crystallization of superfluid helium 4

要旨：

When one tries to quench a bulk sample of superfluid helium above its freezing pressure Pf, he can only reach overpressures of a few millibars, because of heterogeneous nucleation on the container walls. Recently, we have successfully reached 4.3 bar above Pf by focusing an acoustic wave on a small spot (150 microns) on a clean glass plate, but heterogeneous nucleation prevented the observation of larger overpressures. After removing the glass plate, we were able to reach 160 bar without detecting any crystal, which is inconsistent with classical nucleation theory. We propose alternative theoretical pictures to explain this discrepancy.

日時：2004 年 4 月 28 日（水）　午後 4 時 30 分～6 時

場所：理学研究科 5 号館　物理学教室 439 号室

講師：Pr. Martti　M.　Salomaa

所属：Materials Physics Laboratory, POB 2200　（Technical Physics）
Helsinki University of Technology, FIN-02015 HUT, Finland

題目：Imaging the Quantum Interference of Cuprate Qnasiqarticles

要旨：

Quantum-circuit optimization is essential for any practical realization of quantum computation, in order to beat decoherence. We discuss a scheme for implementing the final stage in the compilation of quantum circuits, i.e., for finding the actual physical realizations of the individual modules in the quantum-gate library, without invoking elementary gates. We find that numerical optimization can be efficiently utilized to generate the appropriate control-parameter sequences. The scenario is readily extended to other physical realizations, such as holonomic quantum computing [1], but here we concentrate on the Josephson charge-qubit model and discuss how to produce the desired three-qubit modules [2]. Our work suggests ways in which one can in fact considerably reduce the number of gates required to implement a given quantum circuit [3], hence diminishing idle time and significantly accelerating the execution of quantum algorithms.

[1] A. O. Niskanen, M. Nakahara, and M. M. Salomaa,　"Realization of arbitrary gates in holonomic quantum computation", Physical Review A67, 012319 (2003).

[2] A.O.Niskanen, J.J.　Vartiainen, and M. M. Salomaa,} "Optimal multiqubit operations for Josephson charge

qubits", Physical Review Letters 90, 197901 (2003).
[3] J. J. Vartiainen, A. O. Niskanen, M. Nakahara, and M. M. Salomaa, "Implementing Shor's algorithm on Josephson charge qubits", Physical Review A (in print), LANL preprint: quant-ph/0308171v3 (2 March 2004);

日時：2004 年 6 月 3 日（木） 午後 4 時～5 時 30 分
場所：理学研究科 5 号館 物理学教室 439 号室
講師：福山 寛 氏
所属：東京大学 大学院理学系研究科
題目：グラファイトの磁場中電子物性とエッジ状態
要旨：

ゼロギャップ半導体として知られるグラファイトはフラレンやカーボンナノチューブの基礎となる物質である．しかし，低温強磁場下での金属－絶縁体転移や，人工グラファイト（HOPG）試料に対して最近報告された整数量子ホール効果に似た振る舞いなど，その磁場中電子物性には未解明な点も残っている．最近我々は，グラファイトのランダウ量子化を 50 mK， 6 T の超低温高磁場下で走査トンネル分光測定することに成功した．磁場中では状態密度に特徴的なピーク構造が現れ，単結晶試料と HOPG 試料ではピーク構造に明瞭な差異が見られる．第一原理計算との定量的な比較は，前者が無限厚みをもつバルク試料の，後者が実効的に 40 原子層程度の有限厚みをもつグラファイトの，それぞれ最表面の局所状態密度を観測したものであることを示している．また，グラファイト結晶構造に特有の磁場にほとんど依存しないランダウ準位も直接観測できた．この HOPG 試料のホール抵抗を測定（0.5 K、9 T）したところ，我々も整数量子ホール効果を示唆する複数のプラトー構造を観測した．こうした試料依存性は，系の 2 次元性の相違に起因すると考えられる．時間が許せば，2 次元グラファイトシートがもつ 2 種類のトポロジカルに異なる端（ジグザグ端とアームチェア端）のうち，ジグザグ端にのみ存在するパイ電子の局在状態（端状態）を観測した走査トンネル分光測定の結果についても紹介したい．

日時：2004 年 6 月 7 日（月） 午後 4 時～5 時 30 分
場所：理学研究科 5 号館 第 4 講義室
講師：田仲 幸雄 氏
所属：名古屋大学
題目：Recent theoretical development of unconventional superconductor junctions
要旨：

In unconventional superconductor junctions, reflecting the internal phase of the pair potential, charge transport becomes essentially phase sensitive. The most dramatic effect is the manifestation of the zero bias conductance peak (ZBCP) [1,2] in tunneling spectroscopy due to the formation of the mid gap Andreev resonant state (MARS). The ZBCP due to MARS is a very universal phenomenon which is expected for any unconventional superconductor which has sign change on the Fermi surface. Although it was revealed that the MARS influences significantly on various charge transport phenomena, preexisting theories are limited in the ballistic transport

regime. Recently, we have developed a new theory which is available for diffusive normal metal (DN) / unconventional superconductor junctions[3]. Applying this theory for triplet superconductor junctions, we have revealed very unusual charge transport properties[4]. Contrary to the unconventional singlet superconductor junction case, the MARS is shown to enhance the proximity effect in the DN. The total resistance of the junction is drastically reduced and is completely independent of the resistance of the DN in the extreme case. Such anomalous transport accompanies a giant zero-bias peak in the conductance spectra and a zero-energy peak of the local density of states in the DN region. These striking features manifest the presence of novel proximity effect peculiar to triplet superconductor junctions.

[1] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, Phys. Rev. Lett. **74**, 3451 (1995).

[2] S. Kashiwaya and Y. Tanaka, Rep. Prog. Phys. **63**, 1641 (2000).

[3] Y. Tanaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 167003 (2003); Phys. Rev. B **69** (2004).

[4] Y. Tanaka and S. Kashiwaya, cond-mat 0308123; Phys. Rev. B 70 (2004).

Collaborators : S. Kashiwaya (NAIST) Y.V. Nazarov (Delft), A. Golubov (Twente).

日時：2004 年 7 月 16 日（金）　午後 3 時～4 時 30 分

場所：理学研究科 5 号館　物理学教室 439 号室

講師：Prof. Makariy TANATAR

所属：Visiting Professor, ISSP, Tokyo University, Post Doctoral Research Associate, University of Toronto, Canada

題目：Thermal and electrical conductivity of $CeCoIn_5$: quantum critical phenomena and unconventional superconductivity

要旨：

CeCoIn5 is the highest Tc heavy fermion superconductor, in which superconductivity is believed to be mediated by antiferromagnetic fluctuations in a proximity to a quantum critical point. In this talk I will report recent studies of quantum critical phenomena and superconductivity with measurements of electrical and heat transport as a function of direction of heat/charge flow, magnetic field and doping. The observed divergence of the T2 coefficient of the resistivity with magnetic field reveals a new quantum critical point (QCP) [1]. Comparison of heat and charge transport in the vicinity of the QCP allows us to shed light on the momentum dependence of the critical inelastic scattering at finite temperatures and reveal novel features of the superconducting state.

[1]　J. Paglione et al. Phys. Rev. Lett. 91, 246405 (2003).

吉田キャンパスの液体窒素供給システム

Liquid Nitrogen Supplying System on Yoshida Campus

大塚晃弘，西下博紹
京都大学低温物質科学研究センター
Akihiro Otsuka and Hirotsugu Nishishita
Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

1．はじめに

当センター吉田キャンパス極低温寒剤供給施設にヘリウム液化機が増設されマンパワー不足となることに伴い，同建物の液体窒素汲み出し口が 2003 (平成 15) 年 3 月に改良された．新しい液体窒素供給システムの概要を紹介する前に，同システム導入の背景を述べる．

それまでの汲み出しは，以下のように多くの手順を必要としていた（ただし，本部構内にある工学部液体窒素貯蔵所は現在もこれに準じた方式である）．1) 換気扇を ON とする．体重計で充填前の容器重量を測る．2) 容器を手動リフトに載せ，ノズルが容器底部に届くまでリフトを上げる．3) 手動弁を 1/4 回転程度開けて配管と容器を予冷する．4) 予冷が済んだら弁を全開にし，満液まで充填して弁を閉じる．5) 体重計で充填後の容器重量を測る．6) 重量の増分を 0.8 kg/L で割り体積へ換算し，汲み出し体積として掲示板の帳票に日時・所属・名前と共に記入し，換気扇を OFF とする．

そのようにして 150 以上の利用グループにより蓄積された手書きの汲み出し情報を月単位で集計し，各利用グループへの請求額として整理する膨大な作業は，センタースタッフによる手作業・手計算によっていた．一方で，磁気カードによる管理方式は本学では既に宇治キャンパスで確立されており，他大学でもバーコード方式などによるシステムの例があった．桂キャンパスでも類似の自動管理システムが平成 15 年度に稼働開始した．利用者の利便性･安全性に寄与する目的もさることながら，計量の確度向上及び集計作業の省力化を実現することを目指して，吉田キャンパスに図 1 に示した「液体窒素自動計量集計システム」を導入した．

2．新システム利用方法

実際の利用方法（手動停止又は半自動停止）は，汲み出し現場に備え付けの操作ガイドをご覧いただければ判るようにしてある．ここでは操作ガイドは各利用グループへ配布したバーコードカードの裏面にも印刷されている．手動停止の場合の操作方法と各操作の意味を説明しておく．なお，独立に 2 系統の汲み出しができる．

1) バーコードリーダーでバーコードを読み込むと，充填制御盤（図 2）の設定値の欄に 999.9 が表示される．（＊）
2) 容器を床埋め込みの秤にのせ，フレキシブル管充填ノズル先端の直管部分（約 50 cm）を容器口へ挿入する（ゴム管利用の場合は，ノズル先端が下吹き出しとなっているフレキシブル管（向かって左側）の先にゴム管をつないで容器と接続する）．



図１　（株）巴商会が納品した液体窒素供給システム．右隅が充填制御盤．



図２ 液体窒素充填制御盤（(株）センサーシステム製）.

3) スタートボタン（緑色に点滅しているハズ）を押す．そうすると換気扇が自動で回り始め，まず配管予冷用電磁弁が開き，発生するガスは配管を通じて直接屋外へ排出される．配管温度が規定値まで下がると電磁弁と LED 表示が切り替わり，容器へ汲み出せるようになる．手動弁の開度で液体窒素の出具合を調整できる．
4) 充填体積はリアルタイムで充填量欄にリットル表示される．容器が満杯になったと利用者が判断したら，停止ボタン（赤色）を押す．すると，供給用の電磁弁が一旦閉じ，再スタートボタン（オレンジ色）と停止ボタン（赤色）が点滅する．更に充填を続ける場合は再スタートボタンを，終了する場合は停止ボタンを押す．停止ボタンを 2 回押した時点で，最後の充填体積が充填量欄に表示され，データは別置きのコンピュータへ転送される．換気扇は自動停止する．
5) 容器から充填ノズルを抜き取り（＊），各研究室（又は各容器）専用のバーコードに空容器重量が登録されている場合は，充填制御盤の設定値の欄に充填可能体積がリットル表示されその値で自動停止する．登録されていない場合は，同欄に 999.9 が表示される．

3．安全機能について

汲み出し口が室内にあることから，窒息事故防止の目的で以下の安全機能を備えている．特に下記 2) の機能のため，スタートボタンを押した後の手動弁開操作にもたついていると，ブザーが鳴って停止し，ブザーリセット操作後に初めからやり直す必要があるので注意されたい．

1) 酸素濃度，秤の温度，換気扇（電磁弁開閉と連動の自動発停）の運転状況を常に監視し， 3 つのうち 1 つでも異常があれば供給用電磁弁を閉じる（又は開けない）インターロック機能（これまで無かった外気取り入れ口も新たに設けた).
2) 充填スタート後，秤にかかる荷重が一定時間変化しないと，満液による飽和と判断し，供給用電磁弁を閉じる機能．
3) 秤の温度が一定値まで下がると，満液により液体窒素が床にこぼれたと判断し，供給用電磁弁を閉じる（又は開けない）機能．

4．今後

汲み出し作業そのものは以前に比べて簡便になり，窒息に対する安全性も確実に向上したと考えている．150 以上にのぼる利用グループに関する集計作業も大幅に省力化された．末筆ながら低温レバーロック・カプラ等をご提供のうえ現場に何度も足を運んで下さった東京大学教養学部の小田嶋豊氏に感謝します．

寒剤供給状況

吉田キャンパス

平成15年度　　液体ヘリウム供給量　　単位 ℓ

	10　月	11　月	12　月	1　月	2　月	3　月	合　計
理学研究科・化学	1228	1017	983	1091	1567	1816	7702
理学研究科・物理学第一	4800	3560	5138	4738	4609	4338	27183
理学研究科・生物科学		453	322	147	195	141	1258
理学研究科・地球惑星科学				100			100
低温物質科学研究センター			100	22			122
人間・環境学研究科	421	415	520	299	605	936	3196
工学研究科・材料工学	1001	599	1231	549	670	468	4518
工学研究科・合成・生物化学		100	50	40	108		298
工学研究科・分子工学			68				68
工学研究科・原子核工学		38	103	152	151		444
工学研究科・機械物理工学		50		397	50		497
工学研究科・材料化学	30			8	95	35	168
ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー	82		45				127
農学研究科	44	100	30	134		54	362
エネルギー科学研究科	142	80	53	140			415
合　　計	7748	6412	8643	7817	8050	7788	46458

平成15年度　　液体窒素供給量　　単位 ℓ

	10　月	11　月	12　月	1　月	2　月	3　月	合　計
理学研究科・化学	4783	5353	4132	5799	3473	4456	27996
理学研究科・物理学第一	2064	2093	2580	4566	1583	1687	14573
理学研究科・物理学第二	33	89	83	118	10	90	423
理学研究科・その他	994	1412	1937	1485	1054	1306	8188
人間・環境学研究科	1334	810	812	1135	955	680	5726
工学研究科	1575	2015	1890	1754	1286	1030	9550
農学研究科	2441	2969	2400	3518	1593	2443	15364
エネルギー科学研究科	215	270	365	260	105	55	1270
総合博物館	30						30
医学研究科	129	120	170	220	95	105	839
医学部附属病院	689	728	605	786	471	572	3851
保健診療所	10		10	10	10	10	50
生命科学研究科	855	794	872	1067	723	744	5055
情報学研究科	30	10	10	10	10	10	80
各種センター合計	600	819	786	858	524	844	4431
各種研究所合計	1700	1780	1851	2493	1814	2512	12150
合　　計	17482	19262	18503	24079	13706	16544	109576

宇治キャンパス

平成15年度　液体ヘリウム供給量　単位 ℓ

	10　月	11　月	12　月	1　月	2　月	3　月	合　計
化学研究所	1838.7	1726.2	969.2	1046.7	1564.2	2341.1	9486.1
エネルギー理工学研究所							0.0
木質科学研究所					88.9		88.9
農学研究科							0.0
理学研究科							0.0
工学研究科							0.0
エネルギー科学研究科		342.6			239.8	1354.4	1936.8
低温物質科学研究センター	85.7	173.6	160.9	67.8	107.5	197.4	792.9
その他	68.9		66.2		68.1		203.2
合　計	1993.3	2242.4	1196.3	1114.5	2068.5	3892.9	12507.9

平成15年度　液体窒素供給量　単位 ℓ

	10　月	11　月	12　月	1　月	2　月	3　月	合　計
化学研究所	5427.0	5471.0	4572.3	4763.6	5227.5	5084.3	30545.7
エネルギー理工学研究所	538.0	454.8	552.9	577.2	527.3	505.0	3155.2
木質科学研究所	386.7	348.4	288.3	296.2	400.2	415.4	2135.2
農学研究科	319.6	186.6	239.0	138.6	112.2	122.8	1118.8
防災研究所	41.7	33.8	33.5	33.2	32.5	33.4	208.1
理学研究科							0.0
工学研究科	474.9	349.9	324.5	335.9	295.1	380.8	2161.1
エネルギー科学研究科	164.8	789.6	95.2	129.3	617.9	714.3	2511.1
低温物質科学研究センター	220.8	176.05	95.4	115.9	167.7	82.65	858.5
その他	3.0	7.1	9.2	1.9	5.3	15.9	42.4
合　計	7576.5	7817.3	6210.3	6391.8	7385.7	7354.6	42736.1

低温物質科学研究センター　協議員名簿

平成１６年　４月　１日

	所　属	連　　絡　　先
水　崎　隆　雄	理学研究科 １号委員	ＴＥＬ 3785 E-mail mizusaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
澤　田　安　樹	ＬＴＭセンター ２号委員	ＴＥＬ 4068 E-mail sawada@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢　持　秀　起	ＬＴＭセンター ２号委員	ＴＥＬ 4036 E-mail yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
壬　生　　　攻	ＬＴＭセンター ２号委員	ＴＥＬ 17-3108 E-mail mibu@scl.kyoto-u.ac.jp
齋　藤　軍　治	理学研究科 ３号委員	ＴＥＬ 4035 E-mail saito@kuchem.kyoto-u.ac.jp
三　木　邦　夫	理学研究科 ３号委員	ＴＥＬ 4029 E-mail miki@kuchem.kyoto-u.ac.jp
藤　吉　好　則	理学研究科 ３号委員	ＴＥＬ 4215 E-mail yoshi@em.biophys.kyoto-u.ac.jp
芹　川　忠　夫	医学研究科 ３号委員	ＴＥＬ 4360 E-mail serikawa@anim.med.kyoto-u.ac.jp
半　田　哲　郎	薬学研究科 ３号委員	ＴＥＬ4555 E-mail handatsr@pharm.kyoto-u.ac.jp
長　村　光　造	工学研究科 ３号委員	ＴＥＬ 5434 E-mail osamura@hightc.kyoto-u.ac.jp
大　東　　　肇	農学研究科 ３号委員	ＴＥＬ 6281 E-mail ohigashi@kais.kyoto-u.ac.jp
前　川　　　覚	人・環研究科 ３号委員	ＴＥＬ 6787 E-mail d54355@sakura.kudpc.kyoto-u.ac.jp
小　野　輝　男	化学研究所３号委員	ＴＥＬ 17-3103 E-mail ono@scl.kyoto-u.ac.jp
鴨　嶋　武　忠	幹　事	ＴＥＬ 3602 E-mail jimuch@mail.adm.kyoto-u.ac.jp

備考

任期は平成 16 年 ４月 １日から２年間

低温物質科学研究センター　運営委員会委員名簿

平成１６年　４月　１日

Name	E-mail	所　属	TEL
水　崎　隆　雄	mizusaki@scphys.kyoto-u.ac.jp	理学研究科	3785
澤　田　安　樹	sawada@scphys.kyoto-u.ac.jp	ＬＴＭセンター	4068
矢　持　秀　起	yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp	ＬＴＭセンター	4036
壬　生　　　攻	mibu@scl.kyoto-u.ac.jp	ＬＴＭセンター	17-3108
伊　藤　忠　直	ito@em.biophys.kyoto-u.ac.jp	ＬＴＭセンター	4217
佐々木　　　豊	sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp	ＬＴＭセンター	3755
松　原　　　明	akira@scphys.kyoto-u.ac.jp	ＬＴＭセンター	3755
大　塚　晃　弘	otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp	ＬＴＭセンター	4036
齋　藤　軍　治	saito@kuchem.kyoto-u.ac.jp	理学研究科	4035
藤　吉　好　則	yoshi@em.biophys.kyoto-u.ac.jp	理学研究科	4215
吉　村　一　良	kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp	理学研究科	3989
百　瀬　孝　昌	momose@kuchem.kyoto-u.ac.jp	理学研究科	4048
長　峯　　　隆	nagamine@bpp2.kuhp.kyoto-u.ac.jp	医学研究科	19-3602
鈴　木　　　実	suzuki@huee.kyoto-u.ac.jp	工学研究科	15-2263
星　野　　　勉	hoshino@asl.kuee.kyoto-u.ac.jp	工学研究科	15-7008
和　田　裕　文	wada@magma.mtl.kyoto-u.ac.jp	工学研究科	5471
山　田　雅　保	masayasu@kais.kyoto-u.ac.jp	農学研究科	6059
小山田　　　明	f52017@sakura.kudpc.kyoto-u.ac.jp	人間・環境学研究科	2942
前　野　悦　輝	maeno@scphys.kyoto-u.ac.jp	国際融合創造センター 理学研究科	3752 9150
幹事（事務長）	jimuch05@mail.adm.kyoto-u.ac.jp	理学研究科	3602

低温物質科学研究センター　専任教官名簿

平成１６年　６月　１日現在

Name	E-mail	職	TEL
水　崎　隆　雄	mizusaki@scphys.kyoto-u.ac.jp	センター長	3785
澤　田　安　樹	sawada@scphys.kyoto-u.ac.jp	教授	4068
矢　持　秀　起	yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp	教授	4036
壬　生　　　攻	mibu@scl.kyoto-u.ac.jp	教授	17-3108
伊　藤　忠　直	ito@em.biophys.kyoto-u.ac.jp	助教授	4217
佐々木　　　豊	sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp	助教授	3755
松　原　　　明	akira@scphys.kyoto-u.ac.jp	助教授	3755
新　井　敏　一	toshikaz@scphys.kyoto-u.ac.jp	助手	4055
大　塚　晃　弘	otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp	助手	4036
春 日 井　　昇	kasugai@scphys.kyoto-u.ac.jp	助手	4068
北　所　健　悟	kengo@nice.kumac.kyoto-u.ac.jp	助手	4061

「京都大学低温物質科学研究センター誌（LTM センター誌）」への投稿のお誘い並びに原稿の作成要領

Call for Manuscripts for "Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

水崎隆雄 [1,2]，編集委員会 [2]
[1] 京都大学大学院理学研究科，[2] 京都大学低温物質科学研究センター
T. Mizusaki [1,2] and Editorial Committee [2]
[1] Graduate School of Science, Kyoto University,
[2] Research Center for Materials Sciences, Kyoto University

1．はじめに

「京都大学低温物質科学研究センター誌（通称：LTM センター誌，英文名：Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)）では，低温物質科学研究センターが提供する寒剤・共通機器の利用者の皆様や関係者の皆様より「研究ノート」,「技術ノート」,「サロン」への投稿を歓迎いたします．投稿されました原稿は，編集委員会で審議のうえ掲載の可否を決定いたします．投稿にあたっては，印刷原稿に電子ファイルを添えて，下記†宛に郵送または持参いただきますようお願いいたします．初校刷りは電子ファイルより作成しますので，以下第 2 章を御参考のうえ可能なかぎり MS-Word を用いてカメラレディー的に作成してください．なお，編集委員会からの原稿依頼も行いますので，依頼させていただいた際にはよろしくお願い申し上げます．

2．原稿の作成要領

A4 用紙の上下左右に 25 mm ずつマージンをとって，和文表題，英文表題，和文著者・所属，英文著者・所属，本文，参考文献の順に記述してください．本文は 1 行あたり全角 45 文字，1 ページあたり 40 行を基準にしてください．漢字・かな・カナには MS 明朝，英字・数字には Times New Roman，本文中の見出しには MS ゴシック（またはこれらに準じる書体）を使用してください．表題は 14 point，著者・所属は 12 point，本文は 10.5 point，図・表のキャプションは 10 point の文字を用いてください．表題の前に空行を 3 行入れてください．本文中，物理記号を表す記号は斜体（イタリック），単位記号は立体（ローマン）で表記し，物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを 1 個入れてください．また，章の間にもスペースを 1 行設けてください．参考文献の引用スタイルは各分野の慣習に従っていただいて結構です．句読点は「. , 」に統一してください．図は本文中に貼り付けてください．一旦印画紙に落としますので，高解像度のものを使用してください．印刷原稿の右下に鉛筆でページ番号を振ってください．その他の細部については，本稿ならびに下記 Ref. [1,2] のスタイルを参考にしてください．多数の投稿をお待ちしております．

参 考 文 献

[1] 水崎隆雄，京都大学低温物質科学研究センター誌 **1**, xxx (2003).

[2] K. Mibu, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) **1**, xxx (2003).

† 京都大学低温物質科学研究センター編集委員会，〒606-8502 京都市左京区北白川追分町，TEL&FAX: 075-753-4057, E-mail: shibata@rigaku.kyoto-u.ac.jp

編 集 後 記

お蔭様で，LTM センター誌も第４号を迎えることができた．今回，LTM センターの３人の専任教官が定年退職，並びにご栄転されるに当たって，サロンの記事として，この先生方にご執筆いただいた．各々の先生方の京都大学での歴史を垣間見ることができて，非常に興味深い記事になっていると思う．また，昨年新たに導入された液化機に関する記事を掲載すると共に，吉田地区並びに宇治地区の寒剤供給システムに関する記事も詳しく載せてあるので，寒剤利用者の参考になることを期待するものである．

K．K

京都大学　低温物質科学研究センター誌

Low Temperature Materials Sciences
(Kyoto University)

第４号　2004 年 7 月　　Volume 4, July 2004

事　務　局：〒606-8502 京都市左京区北白川追分町
京都大学　低温物質科学研究センター
TEL&FAX: 075-753-4057
E-mail: shibata@rigaku.kyoto-u.ac.jp（柴田晶子）

印　　刷：紀書房